Äthylenhydrierung an bestrahlten Katalysatoren

von

JOSEF RITZ

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung:

14. November 1962

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Meinen lieben Eltern, die mir das Studium ermöglichten, dankbar gewidmet

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546826_0065

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1960 bis Mai 1962 ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

möchte ich für die Überlassung des interessanten Themas und seine vielseitige Förderung recht herzlich danken.

Ebenso herzlich möchte ich Herrn Prof. Dr. N. Riehl und Herrn Dr. R. Sizmann vom Lab. f. techn. Physik T. H. München für ihre Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit danken.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung und Problemstellung der Arbeit	1
2 Experimenteller Teil	1
2.1 Beschreibung der Apparatur	1
2.2 Reinigung der Ausgangsstoffe	6
2.2.1 Reinigung von Wasserstoff und Argon	6
2.2.2 Reinigung von Äthylen	8
2.3 Herstellung der Katalysatoren	8
2.3.1 Nickelkatalysatoren	8
2.3.2 Palladiumkatalysatoren	9
2.4 Vergiftungserscheinungen	10
2.5 Radioaktive Strahlenquellen	11
2.5.1 α-Strahlen	11
2.5.1.1 Eigenschaften der α-Strahlen	11
2.5.1.2 Bestimmung der Bestrahlungsdosis	13
2.5.1.3 Energiedosis der α-Strahlen	16
2.5.1.4 Kontamination durch Po^{210}	17
2.5.1.5 Aktivitätsbestimmung der Polonium-Präparate	18
2.5.2 β-Strahlen	18
2.5.2.1 Eigenschaften der β-Strahlen	18
2.5.2.2 Bestimmung der Bestrahlungsdosis	19
2.5.2.3 Ionisierungs- und Energiedosis der β-Strahlen	19
2.5.3 γ-Strahlen	24
2.5.4 Röntgenstrahlung	29
2.5.4.1 Bestimmung des mittleren Absorptionskoeffizienten	30
2.5.4.2 Bestimmung der Dosisleistung	32

Seite

2.5.5 Vergleich von Teilchen- und Energiedosis der verschiedenen Strahlen 35

3 Meßverlauf 36

4 Ergebnisse 37

4.1 Einfluß der α-Strahlen auf Nickel 37

4.1.1 Aktivitätsverlust durch α-Strahlen 37

4.1.2 Oberflächenbestimmungen 39

4.1.3 Abgebremste α-Strahlung 39

4.1.4 Einfluß der Bestrahlungstemperatur 39

4.1.5 Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie 39

4.2 Einfluß der β-Strahlen auf Nickel 47

4.3 Einfluß der γ-Strahlen auf Nickel 47

4.4 Einfluß der Röntgenstrahlung auf Nickel 49

4.5 Vergleich von Teilchen- und Energiedosen 49

4.6 Aktivitätsverminderung der Nickelkatalysatoren durch Evakuieren 50

4.7 Bestrahlungsversuche an Palladium 52

4.8 Kinetik 53

5 Diskussion der Meßergebnisse 55

6 Zusammenfassung 66

1 Einleitung und Problemstellung der Arbeit

Die Äthylenhydrierung ist trotz ihres schematisch einfachen Ablaufs

$$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$$

eine der schwierigsten katalytischen Reaktionen und noch nicht ganz geklärt. (Lit. 1)

Da die Reaktion an einer Metalloberfläche abläuft, ist sie geeignet, Oberflächenveränderungen, die durch Bestrahlung hervorgerufen werden, zu studieren. Gleichzeitig kann mit dieser Untersuchung ein Beitrag zur Erforschung der Äthylenhydrierung gegeben werden.

Die eingesetzten Nickelkatalysatoren wurden der α-, β-, γ- und Röntgenbestrahlung unterworfen. Palladiumkatalysatoren wurden mit α-Teilchen bestrahlt.

2 Experimenteller Teil

2.1 Beschreibung der Apparatur

Es wurde eine einfache Umlaufapparatur zur Messung der Äthylenhydrierung verwendet, wie sie im Prinzip bei G. M. Schwab, R. Sizmann und N. Todo (Lit. 2) beschrieben ist.
Bau und Arbeitsweise der Apparatur sind aus Abbildung 1 ersichtlich. Wichtigster Teil dieser Apparatur ist der eigentliche Reaktionsraum, der durch die Hähne 5 und 6 von der übrigen Apparatur getrennt ist. Ihn zeigt Abbildung 2. Auf einem Träger, in den zur genauen Temperaturmessung ein Eisen-Konstantan-Thermo-

element eingeschweißt ist, befindet sich der Katalysator. Das Thermoelement wird durch ein Glasrohr eingeführt, das durch Wasserglas/Talkum und Picein gedichtet ist. Über dem Katalysator angebrachte Leitbleche sorgen dafür, daß die Reaktionsgase auf den Katalysator geleitet werden.
Durch ein mit einem Schliff aufgesetztes Glasrohr werden die Strahlenpräparate bis unmittelbar an den Katalysator herangebracht. Um eine Kontamination des Katalysators durch radioaktive Teilchen zu verhindern, wurde das Glasrohr gegen den Reaktionsraum mit einem dünnen Glimmerblättchen abgeschlossen, das mit Glaslot (siehe Anmerkung) vakuumdicht aufgekittet war. Heben und Senken der Strahlenpräparate wurde durch einen zu einer Winde verlängerten Schliff besorgt. Die Länge des Glasrohrs war so gehalten, daß unter keinen Umständen während der Reduktions- und Meßzeit der Katalysator einer Bestrahlung ausgesetzt war. Bei γ-Präparaten wurde wegen ihres größeren Durchdringungsvermögens statt des mit aufgekittetem Glimmer gedichteten ein zugeschmolzenes Glasrohr verwendet. γ-Präparate wurden erst bei der Bestrahlung in das Glasrohr eingeführt und nach beendigter Bestrahlung wieder in Bleibehältern aufbewahrt. Zum Schutz vor Strahlen wurde bei β-Bestrahlung das Glasrohr mit einem Aluminium- und Bleimantel umgeben. Bei γ-Bestrahlungen wurde eine Bleiziegelmauer aufgebaut.
Zur Reduktion des Katalysators wurde der Meßteil durch einen

Anmerkung: Zusammensetzung des Glaslots:

PbO	78 %	SiO_2	5 %
B_2O_3	14,8 %	Na_2O	1,2 %
Al_2O_3	1 %	Festpunkt:	410 °C

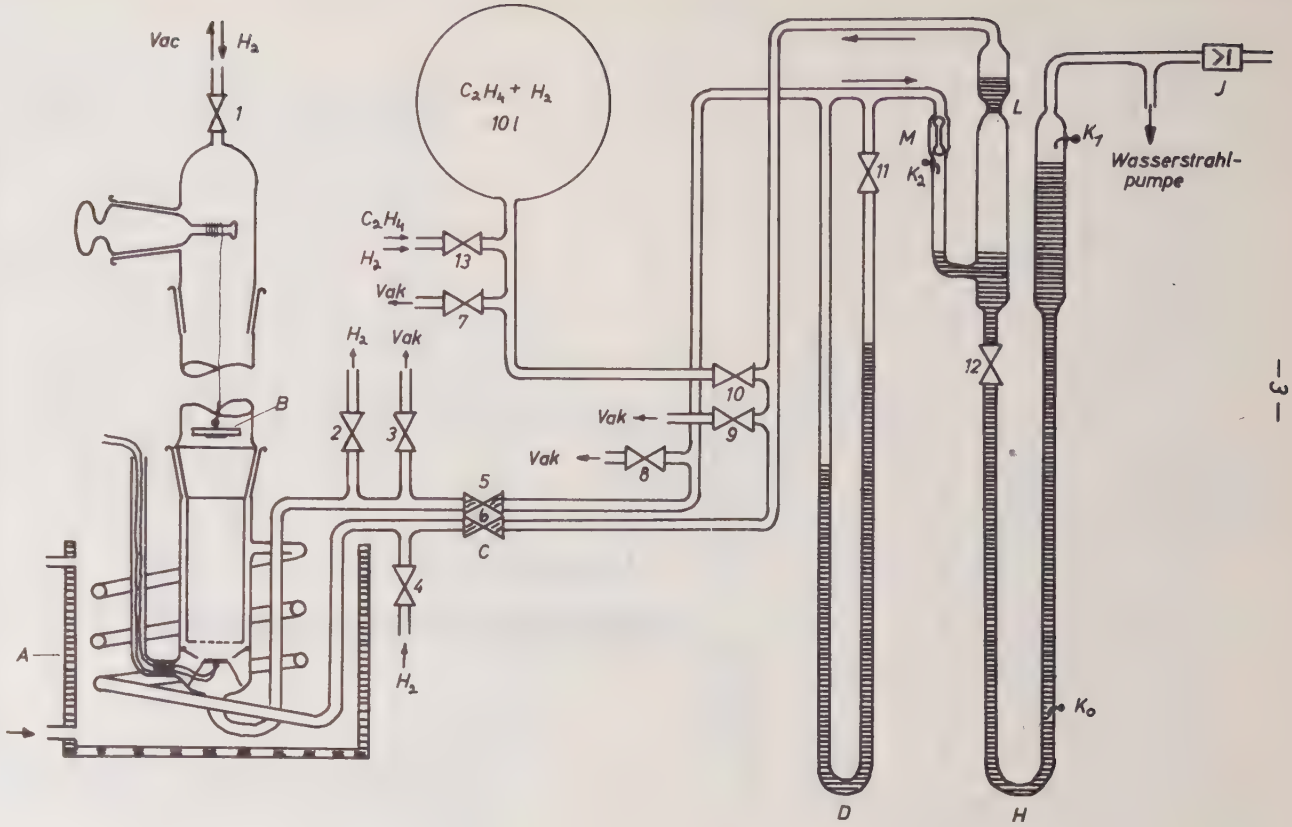

Vac
H_2
1
$C_2H_4 + H_2$
10 l
C_2H_4
H_2
13
Vak
7
H_2
Vak
2
3
B
A
5
6
C
4
H_2
Vak
8
Vak
9
10
11
M
K_2
L
12
K_1
J
Wasserstrahl-
pumpe
D
H
K_0

Abb.1

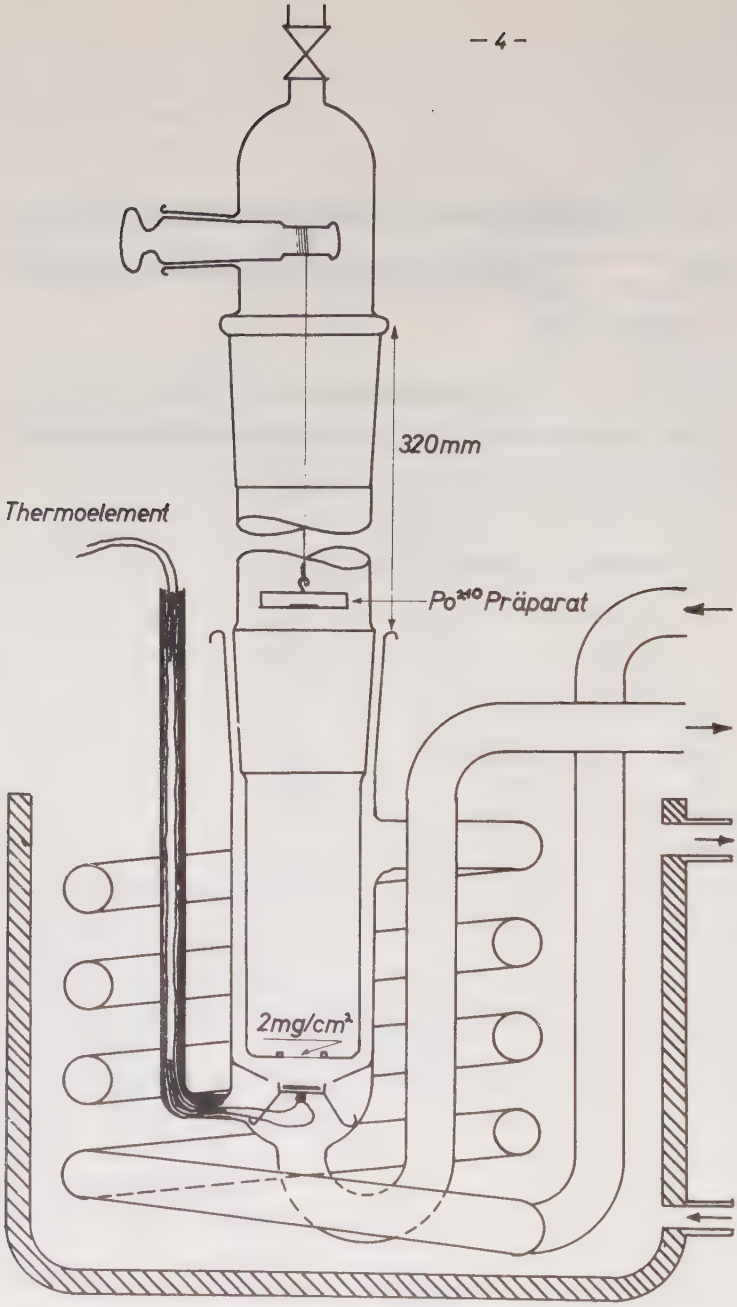
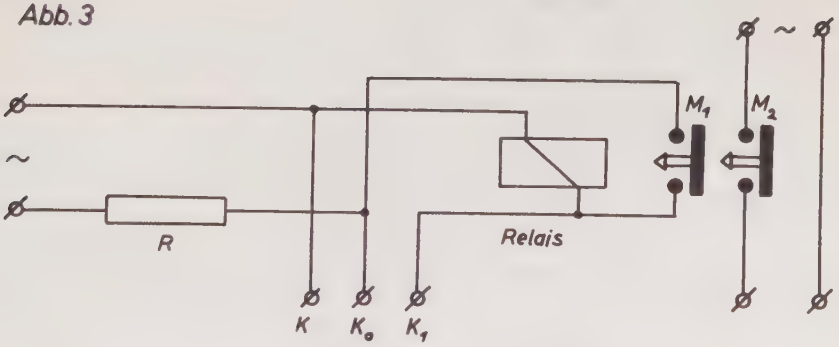


Abb. 2

elektrischen Ofen geheizt. Da der Heizstrom, der dem Netz entnommen wurde, Schwankungen aufweist, - Temperaturkonstanz also schlecht zu erreichen war -, wurde zu Hydrierungsmessungen der elektrische Ofen gegen ein Glykolbad ausgetauscht, das durch einen Thermostaten auf $\pm 0{,}1$ ° C konstant gehalten wurde. Die ebenfalls von dem Ofen bzw. Glykolbad umschlossene Glasspirale dient dazu, die zur Reduktion oder Reaktion benötigten Gase auf die entsprechende Temperatur vorzuwärmen.
Bei der Messung eines Reaktionsverlaufs besorgt eine Töplerpumpe das Umwälzen des Gasgemisches. Sie steuert sich selbst über drei eingeschmolzene Kontakte, die das Magnetventil I betätigen:

Abb. 3



Zu Abb. 3: Schaltung zur elektrischen Pumpensteuerung. Die Kontakte K_0, K_1 und K_2 befinden sich in der Töplerpumpe H Abb. 1. R = Widerstand 5kΩ, 1 OW. M_1, M_2 Arbeitskontakte. Das Magnetventil ist im stromlosen Zustand geschlossen.

Zur Adsorption von Pumpendämpfen sind zwischen den Pumpen und dem Reaktionsraum zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen ein-

gebaut. Die Schliffe sind mit Silikon gefettet. Da Silikon gast, wurde nach jedem Schliffetten kräftig ausgepumpt, bevor ein Katalysator präpariert und gemessen wurde.
Das Volumen des durchströmten Gasraumes beträgt 300 cm^3.

Zu Abb. 1: A = elektr. Ofen bzw. Glykolbad, B = Strahlenquelle,
C = mit Blattgold ausgestopfte Hähne,
D = Ablesemanometer mit Quecksilberfüllung,
H = elektrische Töplerpumpe,
J = Magnetventil zur Belüftung der Töplerpumpe,
K_0 , K_1 , K_2 = Platinkontakte (s. Abb. 3),
L = Gasventil, M = Rückschlagventil,
1 - 11, 13 Schiffsche Hähne
12 Durchgangshahn.

2.2 Reinigung der Ausgangsstoffe

2.2.1 Die Reinigung von Wasserstoff und Argon

Sogenannter nachgereinigter Bombenwasserstoff strömte durch zwei mit salzsaurer Chrom-2-Chlorid-Lösung (siehe Anmerkung) gefüllte Waschflaschen. In zwei Kieselgeltrockentürmen wurde der Wasserstoff vorgetrocknet. Nach dem Passieren eines auf 170°C geheizten Aktivkupferturms strömte der Wasserstoff durch eine Falle, die mit flüssiger Luft gekühlt war. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde klein gehalten, um alles gebildete Wasser zu entfernen. Der Gasdurchsatz betrug 200 Volumen Gas/Volumen Kupferturm/Stunde. Am Kupferturm wurden die letzten Spuren

Anmerkung: Die Chrom-2-Chlorid-Lösung wurde hergestellt durch Auflösen von 7 g Elektrolytchrom in 250 ml 2n Salzsäure

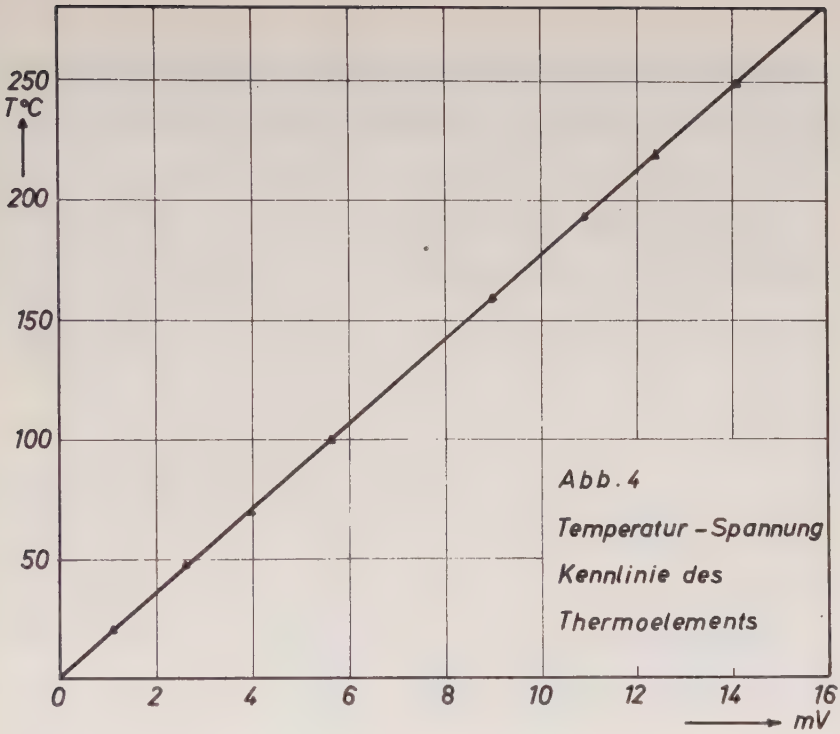


Abb. 4
Temperatur – Spannung
Kennlinie des
Thermoelements

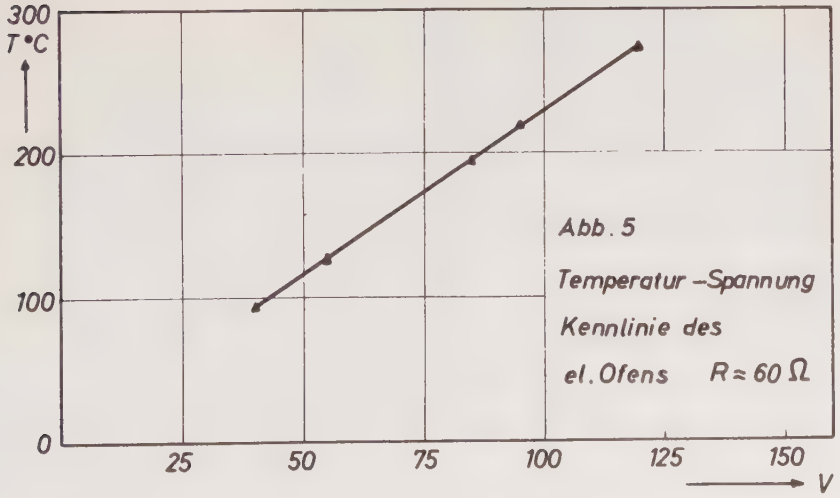


Abb. 5
Temperatur – Spannung
Kennlinie des
el. Ofens $R \approx 60\ \Omega$

Sauerstoff zu Wasser umgesetzt, das dann ausgefroren wurde. Ebenso wurde sogenanntes nachgereinigtes Bombenargon behandelt.

2.2.2 Reinigung von Äthylen

Bombenäthylen wurde in eine Falle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt war, eindestilliert. Mit der Ölpumpe wurde ein Druck von 10 Torr aufrechterhalten, um leichter flüchtige Verunreinigungen abzuziehen. Dann wurde bei einem Vakuum von 5.10^{-3} Torr das ausgefrorene Äthylen in eine zweite mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle so langsam übersublimiert, daß der Druck höchstens auf 1 Torr anstieg. Diese Destillation wurde dreimal wiederholt. Dann strömte das Äthylen durch eine mit Trockeneis gekühlte Falle in die Vorratsgefäße. Eine gaschromatographische Analyse zeigte keine Verunreinigung mehr.

2.3 Herstellung der Katalysatoren

2.3.1 1. Nickelkatalysatoren:

Als außerordentlich rein und hinreichend feinkörnig erwies sich nach Vorversuchen Nickeloxyd der Baker Corp. Phillipsburg N. J.

Reinheitsangaben des Herstellers:

Nickel	78 %	Kupfer	0,005 %	
Stickstoff	0,001 %	Kobalt	0,05 %	
Chlorid	0,001 %	Eisen	0,001 %	
Sulfat	0,002 %	Zink	0,005 %	
Blei	0,001 %	Alkali und Erden	0,06 %	alle Angaben in Gew. %.

Das Nickeloxyd wurde in Wasserstoff 10 Stunden bei 200°C stehen gelassen und anschließend in strömendem Wasserstoff

10 Stunden bei 200°C reduziert. Um letzte Reste Sauerstoff zu entfernen, wurde 1 Stunde lang auf 280°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur reduziert. Die so hergestellten Katalysatoren erwiesen sich für Reihenmessungen bei niedrigen Temperaturen und kleinen umgesetzten Gasmengen als konstant.

Tabelle 1

t	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	
0	164	164	164	164	164	
1'	154,4	154	156	154,4	154,4	
2'	144,4	143,6	145,6	144,4	145	P in Torr
3'	135	134	136	135	135	$C_2H_4 : H_2 = 1 : 1$
4'	126	126	128	126	126	
5'	119	118,4	120,4	119	119	
7'	108	108	110	108	108	
10'	94	94	96	94	94	t = 50.4°C

Um eventuell zufällige Aktivitätsabnahmen zu verhindern, wurde der Katalysator vor jeder Messung zwei Stunden bei 200°C in strömendem Wasserstoff behandelt.

2.3.2 2. Palladiumkatalysatoren

$PdCl_2$ p. A. (Merck, Darmstadt) wurde in Wasserstoffatmosphäre auf 200°C erwärmt und dann drei Stunden in strömendem Wasserstoff behandelt.

2.4 Vergiftungserscheinungen

Auf höchste Reinheit der Ausgangssubstanzen für Katalysatoren und Reaktionsgase wurde Wert gelegt, um die nach Arbeiten von Maxted et al. (Lit. 3) für Hydrierungskatalysatoren beschriebenen Gifte, wie organische Sulfide und Schwefel, auszuschließen. Da auch andere Stoffe mit freiem Elektronenpaar, wie Sauerstoff und Wasser, als Katalysatorgift bekannt sind, wurden sie, wie beschrieben, sorgfältig entfernt. Nach A. Eucken (Lit. 4) vergiften auch Hg-Dämpfe Nickelkatalysatoren. Um diese Vergiftung auszuschließen, wurde in der Meßapparatur, in der ein Hg-Manometer und die Töplerpumpe benötigt wurden, Hahn 5 und 6 reichlich mit Blattgold ausgestopft. Nach jeweils 25 Messungen wurde das Blattgold erneuert. Verschiedene Autoren (Lit. 5) fanden, daß Äthylen unter Bildung eines Acetylenkomplexes vergiftend auf Nickelkatalysatoren wirkt. Auch Wasserstoff wurde als Katalysatorgift beschrieben. (Lit. 6, 7) Gegen diese Möglichkeit der Vergiftung läßt sich kaum etwas unternehmen. Die Gefahr der Kontaktvergiftung mit C_2H_4 wurde durch Arbeiten bei kleinen Drucken verringert. Als Gasgemisch wurde für die Hydrierungsmessungen ein Verhältnis $C_2H_4 : H_2 = 1 : 1$ und $1 : 2$ gewählt.

Um Induktionszeiten, die auftreten, wenn man die Gase getrennt in den Reaktionsraum einläßt, auszuschließen, wurden Wasserstoff und Äthylen im benötigten Verhältnis im Vorratskolben vorgemischt. Eine Aktivitätsminderung, die durch Alterung bedingt wird, (Lit. 8) konnte nicht festgestellt werden.

2.5 Die radioaktiven Strahlenquellen

Die Nickelkatalysatoren wurden mit α-Teilchen, Elektronen und γ-Quanten bestrahlt. Die ersten beiden wirkten direkt auf den Katalysator, die ungeladenen γ-Quanten indirekt über die von ihnen erzeugten Elektronen. Bestrahlt wurden Pulverkatalysatoren. Nickelkatalysatoren wurden in Wasserstoffatmosphäre bestrahlt, Palladiumkatalysatoren im Vakuum.

2.5.1 Die α-Strahlen:

Im vorliegenden Fall wurde mit einem 0,1 C bzw. 1 C starken Polonium - 210 - Präparat, das 5,3 MeV -α- Teilchen liefert, bestrahlt.

$$Po^{210} \longrightarrow Pb^{206}$$

RaF 138 d — RaG, stabil

E_α = 5,3 MeV

E_γ = 0,8 MeV, wobei $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ γ / α Zerfall.

2.5.1.1 Eigenschaften von α-Strahlen:

α -Strahlen ionisieren. Die große Ionisationsfähigkeit von α-Teilchen hängt mit ihrer zweifach positiven Ladung zusammen. So entstehen etwa 50 000 Ionenpaare/cm Luftweg (bei 5,3 MeV). (Lit. 9)

Die α-Strahlen besitzen nur eine begrenzte Eindringtiefe. (Lit. 10). Als maximale Eindringtiefe ergibt sich in Nickel nach der Bragg-Kleeman'schen Formel

$$R = \frac{3.2 \cdot 10^{-4} \, R_L \sqrt{A}}{\rho} \quad \text{cm} \qquad (2.5 \cdot -1)$$

wobei ρ = Dichte, A = Atomgewicht, $R_L = 0{,}32\ E^{3/2}\,cm = 3{,}9$ cm (R_L = Reichweite in Luft) E in MeV

$$R_{Ni} = \frac{2{,}2 \cdot 10^{-4} \cdot 3{,}9 \cdot 58.69}{5{,}9} = 10{,}74 \cdot 10^{-4}\ cm$$

Das Massenäquivalent dieser Nickelschicht berechnet sich zu:

$$M_{Ni} = \rho_{Ni} \cdot R_{Ni} = 9{,}55\ mg/cm^2$$

Bis zu ihrem Auftreffen auf den Katalysator haben die α-Teilchen eine Glimmerfolie mit einem Flächengewicht von 2,0 mg/cm^2 durchstrahlt und einen Weg von $d_H = 0{,}69$ cm in Wasserstoff zurückgelegt.

Dadurch erleiden die α-Strahlen folgende Energieverluste:

Das Reichweiteäquivalent der Glimmerschicht beträgt nach der Bragg-Kleeman-Regel auf Nickel bezogen:

$$M'_G = 2 mg/cm^2 \text{ Glimmer} = 2{,}6\ mg/cm^2 \text{ Nickel} \quad \text{(Lit. 10)}$$

Betrachtet man den Wasserstoff als ein ideales Gas, so errechnet sich das Reichweiteäquivalent einer Wasserstoffschicht der Dicke d_H bei dem Druck p_1 und der Temperatur T_1 zu:

$$M'_H = \rho \cdot \frac{p_1 \cdot T_0}{p_0 \cdot T_1} \cdot d_H = 8{,}988 \cdot 10^{-3} \frac{715.288}{760.298} \cdot 0{,}69 = 0{,}056\ mg/cm^2$$

Index 0 bezieht sich auf Normalbedingungen: 15°C, 760 Torr, Index 1 auf die Versuchsbedingungen. Für München wird ein mittlerer Luftdruck von 715 Torr angenommen.

Auf Nickel bezogen ergibt sich für diese Wasserstoffschicht ein Reichweiteäquivalent:

$M_H' = 0{,}056\ mg/cm^2$ Wasserstoff = $0{,}15\ mg/cm^2$ Nickel.

Das korrigierte Massenäquivalent M_{Ni}' der Reichweite für α-Strahlen in Nickel ergibt sich danach zu:

$$M_{Ni}' = M_{Ni} - M_G' - M_H'$$

$$M_{Ni}' = 9{,}55 - 2{,}6 - 0{,}15 = 6{,}8\ mg/cm^2 \text{ Nickel.}$$

Deshalb wurden höchstens $6{,}8\ mg/cm^2$ Nickel als Katalysator eingesetzt.

Für das Reichweiteäquivalent der 5,3 MeV α-Strahlen in Palladium ergibt sich auf Grund derselben Überlegung:

$R_{Pd} = 10{,}77 \cdot 10^{-4}$ cm , $M_{Pd} = 12{,}8\ mg/cm^2$

$M_G' = 2 mg/cm^2$ Glimmer = $3{,}3\ mg/cm^2$ Palladium

$M_H' = 0{,}056\ mg/cm^2$ Wasserstoff = $0{,}25\ mg/cm^2$ Palladium (Lit.10)

$M_{Pd}' = 12{,}8 - 3{,}3 - 0{,}25 = 9{,}25\ mg/cm^2$ Palladium.

Es wurden deshalb höchstens $9{,}25\ mg/cm^2$ Palladium eingesetzt.

2.5.1.2 Bestrahlungsdosis:

Die Bestrahlungsdosis läßt sich aus der Präparatstärke und der Bestrahlungszeit sowie nach der Geometrie des durchstrahlten Raumes berechnen.

Geometrische Überlegungen für den Fall einer kreisförmigen Quelle, die sich in bestimmtem Abstand von einem kreisförmigen Präparat befindet, führen zu einem Vierfachintegral, das elementar nicht gelöst werden kann (Lit. 11).

Vereinfacht kann man folgende Überlegung anstellen: Die Poloniumschicht ist im Präparathalter auf einer Fläche mit 7 mm Durchmesser verteilt. Unter dem kreisförmigen Präparat mit $r_0 = 3{,}5$ mm befindet sich im Abstand $h = (6{,}9 \pm 0{,}1)$ mm auf einer kreisförmigen Scheibe mit $R_0 = 5$ mm der Katalysator. Es trifft nur ein Bruchteil der Gesamtintensität auf den Katalysator.

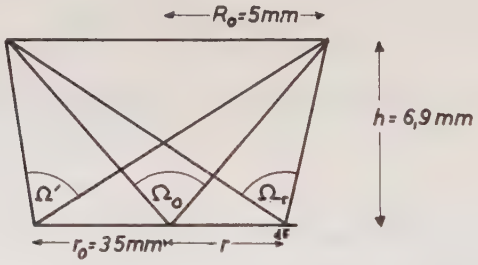


Abb. 6: Geometrische Verhältnisse bei der Bestrahlung

Von der durch das Flächenelement dF in den Raumwinkel 4π emittierten Strahlung trifft der Bruchteil $\frac{\Omega_r}{4\pi}$ auf den Katalysator, wobei Ω_r der Raumwinkel ist, unter dem der Katalysator von dF aus erscheint. Ω_r hat zwei Grenzwerte: einen oberen Ω_0 für $r = 0$ und einen unteren Ω' für $r = r_0$. Ω_0 errechnet sich aus R_0 und h zu

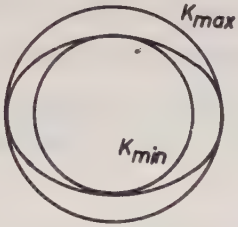
$$\Omega_0 = 2\pi \left(1 - \frac{h}{\sqrt{h^2 + R_0^2}} \right)$$

Von einem Randpunkt A des Präparates erscheint der darunterliegende Katalysator als Ellipse. Der Raumwinkel Ω' wird begrenzt durch einen elliptischen Kegel K. Diesem elliptischen Kegel K werden zwei Kreiskegel zugeordnet, deren gemeinsame

Spitze in A liegt;

(a) ein größter einbeschriebener Kreiskegel K_{min}

(b) ein kleinster umbeschriebener Kreiskegel K_{max}



Schnitt senkrecht zur Achse der Kegel

Diesen Kreiskegeln entsprechen zwei Grenzwerte des Raumwinkels Ω': Ω'_{min} und Ω'_{max}. Man erhält nun

$$\Omega'_{min} = 2\pi\left(1 - \cos\frac{\alpha'}{2}\right)$$

$$\alpha' = \operatorname{arc\,tg}\frac{R_o + r_o}{l} + \operatorname{arc\,tg}\frac{R_o - r_o}{l}$$

Ω' ist beschränkt auf das Intervall

$$\Omega'_{min} < \Omega' < \Omega_o \qquad \Omega'_{max} < \Omega_o$$

In erster Näherung kann man annehmen

$$\Omega'_{min} \sim b^2 \qquad \Omega' \sim ab \qquad \Omega_o \sim a^2$$

wobei a und b die Haupt- bzw. Nebenachse der Ellipse sind, unter der der Katalysator von A aus erscheint. So kann man Ω' näherungsweise aus dem geometrischen Mittel von Ω'_{min} und Ω_o berechnen.

Setzt man die Werte für h, R_o und r_o ein, so erhält man

$$\Omega_o = 1{,}193$$

$$\Omega'_{min} = 0{,}932$$

$$\Omega' = 1{,}0\not{0}5$$

Ω_r wird als lineare Funktion von r angenommen.

$$\Omega_r = \Omega_0 - \frac{\Omega_0 - \Omega'}{r_0} r$$

Die Flächendichte I/F des Polonium-Präparates wird als konstant angenommen, wobei I die Gesamtintensität in 4π und $F = r_0^2 \pi$ die Fläche des Präparates ist. Der Bruchteil der Strahlung, der auf den Katalysator trifft, ist gegeben durch

$$\frac{1}{F} \int_F \frac{\Omega_r}{4\pi} dF = \frac{1}{4\pi F} \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^{r_0} r \Omega_r dr$$

$$= \frac{1}{12\pi} (\Omega_0 + 2\Omega') = 0{,}087 \cdot I$$

Fehlerdiskussion:

Der Fehler dieser Bestimmung setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen, die nur zum Teil rechnerisch erfaßt werden können. Durch die Unsicherheit von h ergibt sich für Ω_0 und Ω' jeweils ein relativer Fehler von

$$\frac{\Delta \Omega_0}{\Omega_0} = \frac{R_0^2}{(h^2 + R_0^2)\left(\sqrt{h^2 + R_0^2} - h\right)} \Delta h \leq 5\,\%$$

Eine rechnerisch nicht zu erfassende Fehlerquelle ist die Unsymmetrie des Präparates.

Der Gesamtfehler der Bestimmung wird auf 10 % abgeschätzt.

2.5.1.3 Die Energie der α-Teilchen:

Das Curie ist eine Aktivitätseinheit (Zerfälle/Zeiteinheit), ohne daß dabei etwas über die Energiedosis ausgesagt ist. Wird ein Gramm einer Substanz mit n Korpuskeln der Energie E bestrahlt, so ist die zugeführte Dosis

$$D = n \cdot E \qquad (2.5. - 2)$$

falls E absorbiert wird.

Um dieselbe Einheit in rad auszudrücken, muß die Energie E von MeV in erg umgerechnet werden. Es ist 1 MeV = 1,601 . 10^{-6} erg, 1 rad = 100 erg/g.
(2.5.-2) wird damit zu

$$D = 1{,}601 \cdot 10^{-8} \cdot n \cdot \bar{E} \text{ rad} \qquad \text{(Lit. 9)}$$

Für eine mittlere α-Dosis von 4 . 10^{12} α/cm^2 ergibt sich nach dieser Formel:

$$D = 340.000 \text{ rad} = 34.000.000 \text{ erg}$$

Wird der Nickelkatalysator mit 1,6 . 10^{13} α/cm^2 bestrahlt, so wird ihm eine Energiedosis

$$D = 1.350.000 \text{ rad} = 135.000.000 \text{ erg}$$

zugeführt.

2.5.1.4 Kontamination durch Po-210

Polonium kann aus der Strahlungsquelle herausdiffundieren und die Umgebung kontaminieren. Dieser Effekt beruht auf Rückstoß infolge des α-Zerfalls. (Lit. 12)
Durch Polonium verschmutzte Glasgefäße sind schwer zu reinigen. Selbst durch stundenlanges Kochen in Königswasser werden sie nur unvollkommen sauber. Die Schwierigkeit wurde so umgangen, daß nach einigen Versuchen das Glasrohr, in dem sich das Polonium-Präparat befand, gegen ein neues ausgetauscht wurde. Die Verbindungswege zwischen dem Glasteil, in dem sich die Strahlenquelle befand, und der übrigen Apparatur wurden mit Glaswolle ausgestopft, die hinreichend gut als Poloniumfilter wirkte.

2.5.1.5 Aktivitätsbestimmung älterer Polonium-Präparate

Wegen dieser Eigenschaft ist bei älteren Polonium-Präparaten nicht nur der Aktivitätsverlust nach

$$N = N_o \cdot e^{-\lambda t} \qquad (2,5 - 3)$$

zu berücksichtigen. Die durch Herausbombardieren hervorgerufenen Aktivitätsverluste machten ein öfteres Nachmessen der Aktivität der verwendeten Polonium-Präparate notwendig. Die Aktivität wurde in einem sog. low-geometry counter gemessen: In einem 3 m langen evakuierten Rohr wurde ein bestimmtes α-Strahlenbündel ausgeblendet und auf einen ZnS-Schirm geleitet. Die auf dem ZnS-Schirm hervorgerufenen Szintillationen werden mit einem Multiplier gemessen und ausgewertet.

2.5.2. Die β-Strahlen

Im vorliegenden Fall wurde mit einem 0,04 C Strontium-90-Präparat bestrahlt, dessen Zerfall nach folgendem Schema abläuft:

$$\underset{28^a \; E_{e^-} = 0,54 \text{ MeV}}{Sr^{90}} \longrightarrow \underset{\substack{64,8^h \\ E_{e^-} = 2,27 \text{ MeV}}}{y^{90}} \longrightarrow \underset{\text{stabil}}{Zr^{90}}$$

2.5.2.1 Eigenschaften der β-Strahlen

Die β-Strahlen besitzen keine einheitliche Energie. Energieverlust von Elektronen in Materie erfolgt vorwiegend durch Ionisation der Hüllenelektronen. Die Ionisationsdichte ist gering. Bei 1 MeV werden rd 90 Ionenpaare/cm Luft erzeugt.

Reichweite der β-Strahlen:

Nach der Flammersfeld'schen Formel (Lit. 13) besteht zwischen der Maximalenergie einer β-Strahlung und dem Massenäquivalent

der Reichweite die einfache Beziehung:

$$R = 0{,}11 \left(\sqrt{1 + 22{,}4 \cdot E_o^2} - 1 \right) \frac{g}{cm^2} \quad (2{,}5 - 4)$$

Diese Formel überdeckt die Energieskala

$$0 < E < 3 \text{ MeV}$$

Für Sr-90-Strahlung ergibt sich nach (2.5 - 4)

$$R = 0{,}11 \left(\sqrt{1 + 6{,}4} - 1 \right) = 0{,}189 \frac{g}{cm^2}$$

Um aber mit α-bestrahlten Katalysatoren Vergleiche ziehen zu können, wurden nur 6,8 mg Nickel als Katalysator eingesetzt.

2.5.2.2 Die Bestrahlungsdosis

Die Bestrahlungsdosis wird, wie bei den α-Strahlen beschrieben, berechnet:

a) Aktivität des Sr-90-Präparates : 0,04 C = $1{,}48 \cdot 10^9$ β/sec

b) β-Dosisleistung absorbiert im Katalysator: $1{,}29 \cdot 10^8$ β/cm^2 sec

c) β-Dosis nach 910 min Bestrahlung : $7 \cdot 10^{12}$ β/cm^2

2.5.2.3 Ionisierungs- und Energiedosis der β-Strahlen

Die Ionisierungsdosis eines 0,04 C Sr-90-Präparates wurde mit einem Dosimeter in "röntgen" gemessen und auf "rad" umgerechnet. Dabei wurde auf gleiche Raumgeometrie geachtet.

a) gemessene Dosisleistung: I_{90} : 0,6 r/h in 90 cm Abstand

b) berechnete Dosisleistung am Präparat: $I_{0,7} = 9930$ r/h

0,7 = Abstand Nickel-Präparat.

Nach 15,16 Stunden ist der Katalysator dann mit einer Dosis

$$I_o = 150\,000 \text{ r}$$

bestrahlt. Nur ein Teil dieser Dosis wird vom Katalysator absorbiert. Die Intensitätsabnahme $\frac{dIx}{Ix}$ ist der Weglänge dx im durchstrahlten Absorber proportional.

$$\frac{dIx}{Ix} = -\mu dx \quad (2.5.-5)$$

Der Absorptionskoeffizient μ hängt vom absorbierenden Medium und der Art und der Energie der Strahlung ab. Durch Integration erhält man aus (2.5.- 5)

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \frac{I_o}{Ix} \qquad (2.5. - 6)$$

Streng betrachtet gilt Gleichung 2.5.-6 nur für monoenergetische Strahlung, also konstantes μ. Die aus radioaktiven Elementen austretenden β-Strahlen besitzen aber keine einheitliche Energie. Der scheinbare Energieverlust wird vom Neutrino übernommen. Solche Strahlen sind also heteroenergetisch. Die an einem beliebigen Punkt des bestrahlten Systems vorhandene Strahlenintensität I_x ist also eine geometrische Funktion des Feldes und der Verteilung f(a) ohne Versuchskörper und eine Funktion der Schwächungsverhältnisse $\varphi(\mu, a)$ im Versuchskörper:

$$I_x = I_o \cdot f(a) \cdot \varphi(\mu, a),$$

wobei die Bezugsintensität I_o bei heteroenergetischer Bestrahlung selbst gegeben ist durch das Integral

$$I_o = \int_0^{E_0} I_{(E)} \, d\,E$$

und der Absorptionskoeffizient eine komplizierte Funktion der Energie der Strahlen ist. Daraus ergibt sich eine Veränder-

lichkeit des Absorptionskoeffizienten bei inhomogener Strahlung. Vereinfachend darf für den Schwächungskoeffizienten ein Mittelwert bei bestimmter Schichtdicke gesetzt werden (Lit. 9). Dazu muß aber die Dosisverteilung im Versuchskörper durch direkte Messung ermittelt werden.

Wenn μ für eine bestimmte Schicht bekannt ist, kann man nach

$$\frac{I_x}{I_o} = e^{-\mu x} \qquad (2.5. - 7)$$

die relative Intensität I_x hinter der x cm dicken Absorberschicht ausrechnen und aus der Differenz $I_o - I_x$ die der Schicht zugeführte Dosis bestimmen.

Bestimmung des mittleren Absorptionskoeffizienten für verschiedene Nickelschichten.

Um den mittleren Absorptionskoeffizienten μ zu bestimmen, bringt man den Absorber in den Strahlengang und mißt die durchgelassene Intensität I_x. Die Intensität der β-Strahlen wurde nach ihrem Durchgang durch 0,005 cm, 0,01 cm und 0,02 cm Nickelfolie gemessen.

$I_o = 0{,}26$ r/h $\qquad$ $I_{0,01} = 0{,}115$ r/h

$I_{0,005} = 0{,}16$ r/h $\qquad$ $I_{0,02} = 0{,}06$ r/h

Abstand Präparat/Dosimeter 120 cm.

Tabelle II: Intensität der β-Strahlen nach ihrem Durchgang durch verschieden dicke Nickelfolien.

Die Werte aus Tabelle II werden nach Gleichung (2.5 - 6) ausgewertet, um $\mu(cm^{-1})$ zu bestimmen.

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \frac{I_o}{I_x}$$

0,005 cm Nickelfolie

$$\mu = \frac{1}{0,005} \ln \frac{0,26}{0,16} = 96 \ (cm^{-1})$$

0,01 cm Nickelfolie

$$\mu = \frac{1}{0,01} \ln \frac{0,26}{0,115} = 83 \ (cm^{-1})$$

0,02 cm Nickelfolie

$$\mu = \frac{1}{0,02} \ln \frac{0,260}{0,06} = 73 \ (cm^{-1})$$

Die berechneten Absorptionskoeffizienten werden graphisch gegen die Absorberdicke aufgetragen (Abb. 7). Aus Abb. 7 wird für eine Schichtdicke von ~0,001 cm der Absorptionskoeffizient $\mu = 110 \ (cm^{-1})$ entnommen. Die relative Intensität der β-Strahlung nach ihrem Durchgang durch den Katalysator berechnet sich nach Gleichung (2.5. - 7) zu

$$I_x = 150\,000 \ e^{-110 \ . \ 0,001} \approx 135\,000 \ r$$

Absorbiert werden somit vom Katalysator $I_o - I_x = 15\,000$ r.

Fehlerdiskussion:

Der Fehler dieser Bestimmung setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen:

(1) Fehler von I_o

Der Abstand Präparat - Nickelkatalysator ist auf $\pm$ 0,1 mm be-

stimmt worden. Damit ergibt sich für I_o nach

$$\Delta I_o = \pm \sqrt{\frac{v.v}{n-1}}$$

ein mittlerer Fehler von

$$\Delta I_o = \pm 4700 \text{ r}$$

und ein relativer Fehler von

$$\frac{\Delta I_o}{I_o} = \frac{4700}{150\ 000} = 3{,}15\ \%$$

(2) Fehler von I_x

Der Fehler der Bestimmung der relativen Intensität der β-Strahlen nach ihrem Durchgang durch den Katalysator läßt sich nur abschätzen. Nach Gleichung

$$I_x = I_o e^{-\mu x} \quad ; \quad \Delta I_x = \pm \sqrt{\left(\frac{\delta J}{\delta J_o}\Delta J_o\right)^2 + \left(\frac{\delta J}{\delta \mu}\Delta \mu\right)^2 + \left(\frac{\delta J}{\delta x}\Delta x\right)^2}$$

müssen mit dem Absorptionskoeffizienten μ und der Schichtdecke x des Pulverkatalysators Komponenten erfaßt werden, die nur geschätzt werden können. Die Genauigkeit des Absorptionskoeffizienten wird auf $\mu = 110 \pm 1\ (\text{cm}^{-1})$, die Genauigkeit der Schichtdicke auf $x = 0{,}001 \pm 0{,}0001$ cm geschätzt.

Näherungsweise ergibt sich so ein mittlerer Fehler von:

$$\Delta I_x = \pm \sqrt{(e^{-\mu x}\Delta J_o)^2 + (-x J_o e^{-\mu x}\Delta \mu)^2 + (-\mu J_o e^{-\mu x}\Delta x)^2}$$

$$\pm 4700 \text{ r}$$

und ein relativer Fehler von

$$\frac{\Delta I_x}{I_x} = \frac{4700}{135\ 000} = 3{,}5\ \%$$

Aufgrund dieser Rechnungen wird der relative Fehler bei der

Bestimmung der absorbierten Energie auf ± 5 % geschätzt. Die dem Katalysator durch β-Strahlung zugeführte Energie berechnet sich so zu:

12 600 rad ± 5 % = 1 260 000 erg ± 5 %

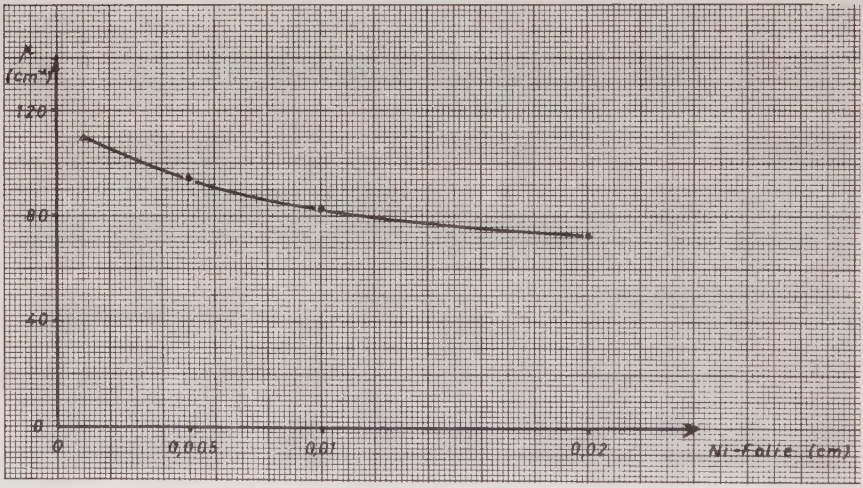


Abb. 7: Absorptionskoeffizienten für verschiedene Nickelschichten bei β-Strahlung

2.5.3 γ-Strahlung

Das benützte Kobalt-60-Präparat war 0,01 C stark. E_γ = 1,17 und 1,33 MeV. Andere Experimente wurden mit einem in Glas eingeschmolzenem Radiumpräparat gemacht, das 0,05 g Radium enthielt. Radium befindet sich in einem solchen Präparat im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten. (Abb. 8)

Bei den Übergängen

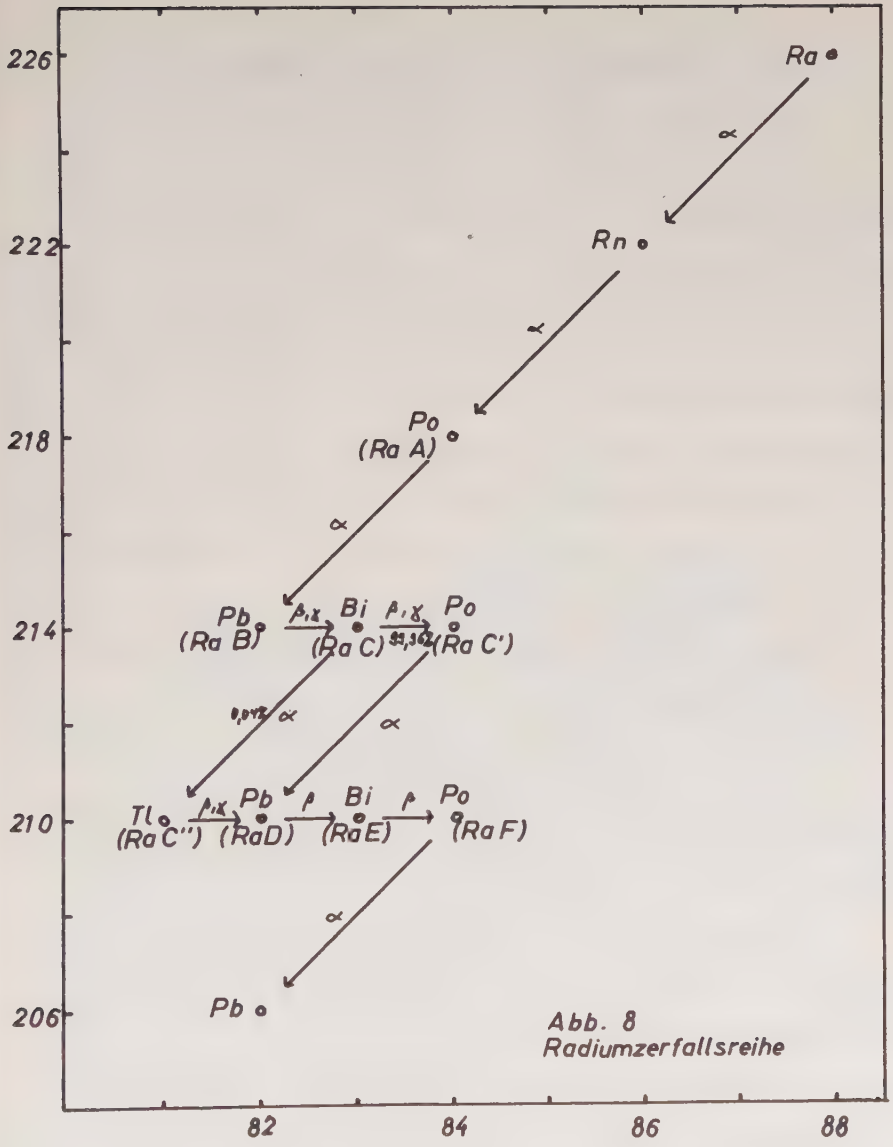


Abb. 8
Radiumzerfallsreihe

$Pb^{214} \longrightarrow Bi^{214}$ $\quad E_\gamma = 0{,}35$ MeV

$Bi^{214} \longrightarrow Po^{214}$ $\quad E_\gamma = 0{,}61$ MeV

$Tl^{210} \longrightarrow Pb^{210}$ $\quad E_\gamma = 0{,}78$ und 2,36 MeV

treten γ-Quanten auf. Die durchschnittliche Energie der γ-Strahlen dieses Präparates liegt bei 0,84 MeV.
Um Nickelkatalysatoren mit weicher γ-Strahlung zu bestrahlen, wurden Experimente mit Röntgenstrahlung durchgeführt. Die Energie der R-Strahlung war <90 kV.

Bestrahlungsdosis von Co^{60} und Radium:
Die Bestrahlungsdosis wurde aus der Präparatstärke, der Bestrahlungszeit und der Geometrie des durchstrahlten Raumes, wie bei der α-Strahlung beschrieben, bestimmt.

Ionisierungs- und Energiedosis von Co^{60} und Ra-Bestrahlung:
Für γ-strahlende Atome wurde als Einheit der Ionisierungsdosis "roentgen per hour at one meter" eingeführt. 1 rhm liegt vor, wenn in Luft die Ionisierungsintensität gemessen in 1 m Abstand 1 r pro Stunde beträgt.

Für γ-Strahlen gilt die Formel

$$D = 0{,}6 \cdot E \cdot C \text{ (rhm)}, \qquad (2.5. - 8)$$

wobei E die Energie des Strahles in MeV und C die Stärke des Strahlers in "Curie" ist. (Lit. 9)

Die Ionisierungsdosis wird in die Energiedosis umgerechnet. Zur Umrechnung ist nun D_{Luft} mit dem Verhältnis der Massenschwächungskoeffizienten (μ/ρ) Luft/ (μ/ρ) Nickel zu multiplizieren, das energieabhängig ist und aus Tabellen entnommen werden kann. (Lit. 14)

	0,5 MeV	1 MeV	2 MeV	3 MeV	6 MeV
Ni	0,086	0,0613	0,0434	0,0369	0,0319
O_2	0,0871	0,0636	0,0444	0,0359	0,0255
N_2	0,087	0,0636	0,0443	0,0357	0,0251

Tabelle III: Die Massenschwächungskoeffizienten (μ/ϱ) (cm^2/g) für Nickel, Sauerstoff und Stickstoff. (Lit. 15) Vgl. Abb. 9 und 10.

Der totale Absorptionskoeffizient wird dargestellt durch drei Koeffizienten I, G, K, die den Beitrag des Photoeffektes, des Comptoneffektes und des Paarbildungsprozesses angeben.

Wenn auch γ-Strahlen im Verhältnis zu α- und β-Strahlen sehr viel größere Reichweite haben, so wurden doch nur 6,8 mg/cm^2 Nickel als Katalysator eingesetzt, um mit α- und β-Strahlung vergleichbare Resultate zu bekommen.

Berechnung der Quanten - und Röntgendosis:
Co^{60}-Strahlung: 6,8 mg Nickel wurden mit einem 0,01 C Co^{60}-Präparat 30 Stunden bestrahlt.
Die auf den Katalysator getroffene Quantendosis beträgt:

$$D = 2 \cdot 3{,}5 \cdot 10^{12}\ \gamma/\ cm^2 = 7 \cdot 10^{12}\ \gamma/cm^2$$

Die zugeführte Röntgendosis beträgt:

9800 r

Radium-Strahlung: Derselbe Katalysator wurde 60 Stunden mit einem Radiumpräparat bestrahlt, das 0,2 C γ-Quanten lieferte. Während der Bestrahlungszeit treffen

$$D = 1{,}05 \cdot 10^{14}\ \gamma/cm^2$$

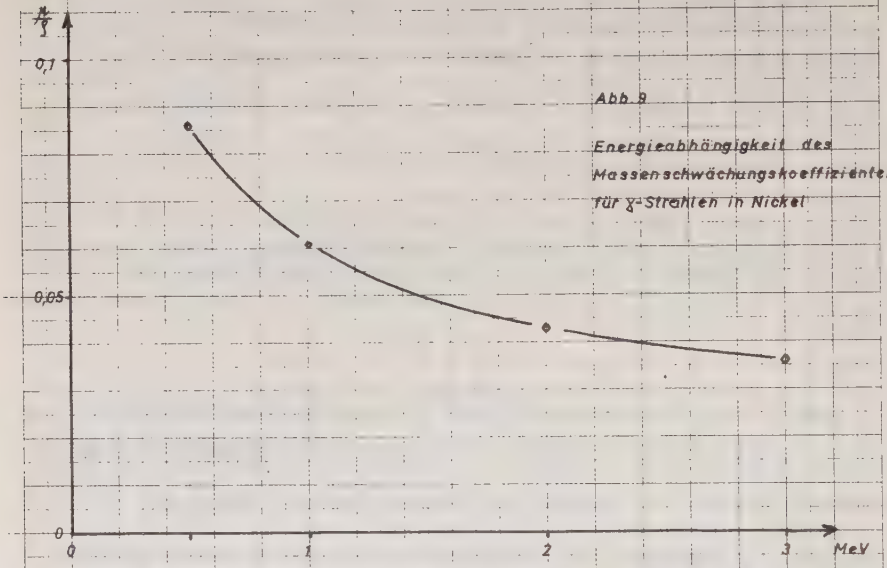


Abb. 9

Energieabhängigkeit des Massenschwächungskoeffizienten für γ-Strahlen in Nickel

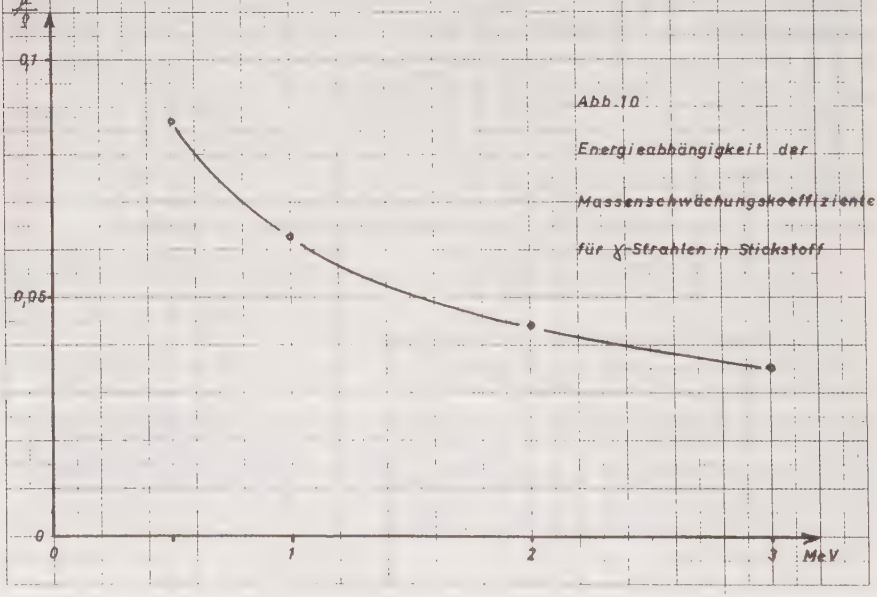


Abb. 10

Energieabhängigkeit der Massenschwächungskoeffizienten für γ-Strahlen in Stickstoff

auf den Katalysator. Die Röntgendosis beträgt:

9 600 r

2.5.4 Röntgenstrahlung

Um Nickel mit Röntgenstrahlen zu bestrahlen, wurde der eigentliche Reaktionsraum (vgl. Abb. 2) umgebaut.

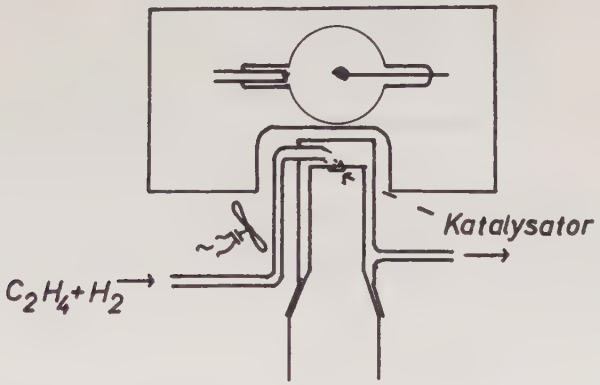


Abb. 11

Die Röntgenröhre hatte eine Wolframantikathode und lieferte Röntgenstrahlen <90 keV.

Bestrahlt wurde Nickel bei Raumtemperatur. Dazu mußte der Reaktionsraum zusätzlich gekühlt werden. Durch Ventilatoren wurde entlang des Tubus der Röntgenröhre so heftig Luft geblasen, daß mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement keine Temperaturerhöhung >20°C während der Bestrahlung gemessen wurde. Die relative Intensität der Röntgenstrahlen wurde mit einer Ionisationskammer gemessen. Ebenso wurde der mittlere Absorptionskoeffizient für verschiedene Nickelschichten bestimmt.

2.5.4.1 Bestimmung des mittleren Absorptionskoeffizienten für verschiedene Nickelschichten:

Da die Röntgenröhre keine monochromatische Strahlung lieferte, ist für verschiedene Nickelschichten der Absorptionskoeffizient μ keine Konstante. Der Absorptionskoeffizient ist eine komplizierte Funktion der Frequenz (vgl. S. 20, 21) und deshalb für verschieden dicke Nickelschichten veränderlich. Für eine konkrete Schichtdicke kann für den Absorptionskoeffizienten ein Mittelwert gesetzt werden (Lit. 9). Dazu wird die Dosisverteilung im Versuchskörper durch direktes Messung ermittelt. Um den mittleren Absorptionskoeffizienten μ zu bestimmen, bringt man den Absorber in den Strahlengang und mißt die durchgelassene Intensität I_x. So wurde die Intensität der Röntgenstrahlen nach ihrem Durchgang durch 0,02 cm, 0,01 cm, 0,005 cm Nickelfolie gemessen.

I_o = 120 r / 30' $\qquad$ $I_{0,01}$ = 45 r / 30'

$I_{0,005}$ = 66 r / 30' $\qquad$ $I_{0,02}$ = 26,7 r / 30'

Abstand Fokus/Ionisationskammer: 66,5 cm.

Tabelle IV: Intensität der Röntgenstrahlung nach ihrem Durchgang durch verschieden dicke Nickelfolien.

Die Werte aus Tabelle III werden nach Gleichung (2.5 - 6) ausgewertet, um μ (cm^{-1}) zu bestimmen.

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \frac{I_o}{I_x}$$

0,005 cm Nickelfolie:

$$\mu = \frac{1}{0,005} \ln \frac{120}{66} = 119,2 \quad (cm^{-1})$$

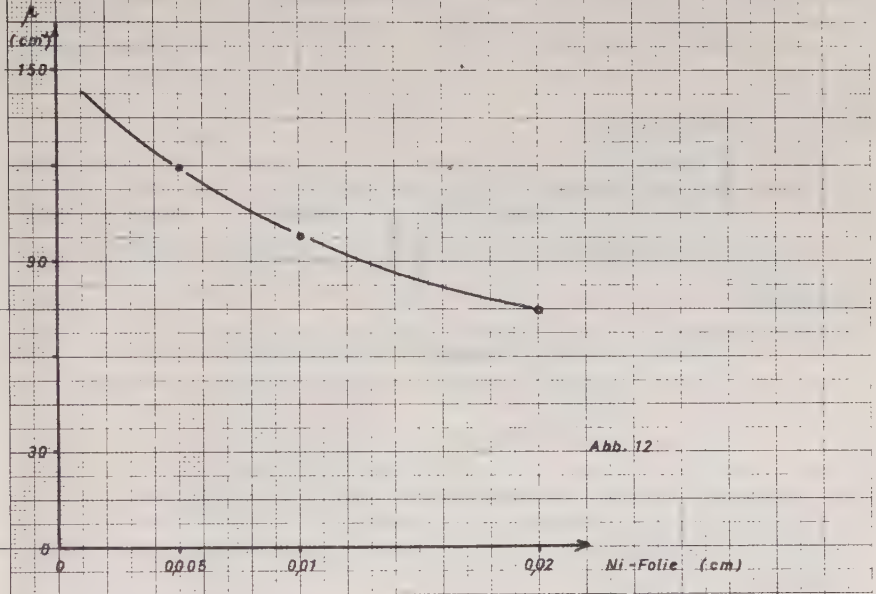

A
(cm²)
150
90
30
0
0
0,005
0,01
0,02
Ni-Folie (cm)

Abb. 12

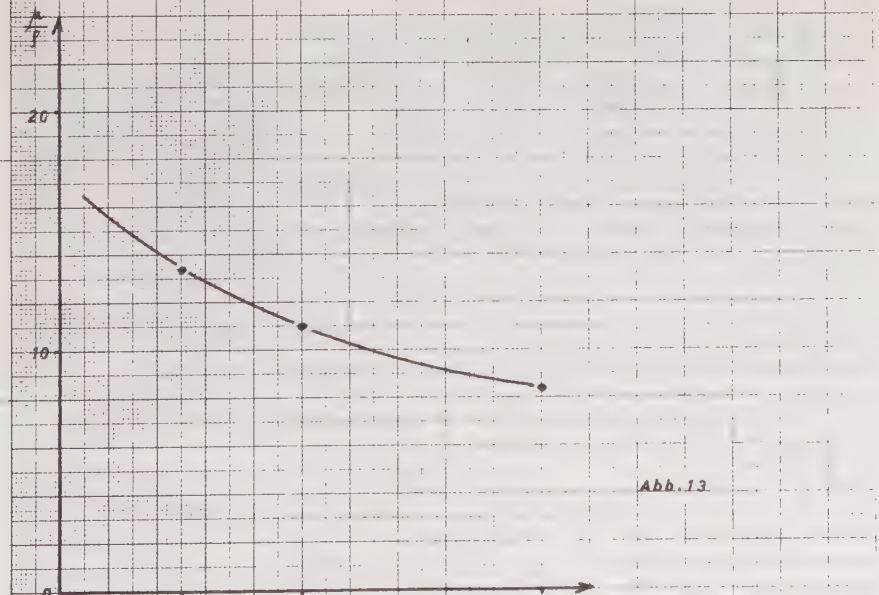

A/I
20
10
0
0
0,005
0,01
0,02
Ni-Folie (cm)

Abb. 13

0,01 cm Nickelfolie:

$$\mu = \frac{1}{0{,}01} \ln \frac{120}{45} = 98 \ (cm^{-1})$$

0,02 cm Nickelfolie:

$$\mu = \frac{1}{0{,}02} \ln \frac{120}{26{,}7} = 75 \ (cm^{-1})$$

Als mittlerer Massenschwächungskoeffizient μ/ϱ (cm^2/g) ergibt sich:

0,005 cm Nickelfolie: 13,4 cm^2/g
0,01 cm Nickelfolie: 11,02 cm^2/g
0,02 cm Nickelfolie: 8,42 cm^2/g

Die berechneten Absorptionskoeffizienten μ und Massenschwächungskoeffizienten μ/ϱ werden graphisch gegen die Absorberdicke aufgetragen (Abb. 12, 13).

2.5.4.2 Bestimmung der Dosisleistung:

Die aus der Röntgenröhre austretenden Strahlen durchdringen das Reaktionsgefäß und treffen auf 5 mg Katalysator, die sich in einer Kupferschale von 6 mm Durchmesser befinden.
Der Katalysator ist 7,5 cm vom Fokus der Röntgenröhre entfernt.
Da ein Teil der Strahlen vom Reaktionsgefäß absorbiert wird, wird vor einer Ionisationskammer das Reaktionsgefäß in den Strahlengang gebracht und die durchgelassene Intensität gemessen.

$I_{66,5}$ = 42 r/15' Abstand Ionisationskammer/Fokus 66,5 cm

Aus den angegebenen Zahlen läßt sich die auf den Katalysator

treffende Dosis berechnen. Nach 103 Stunden ist so der Katalysator mit

$$I_o = 1\ 360\ 000\ r$$

bestrahlt. Der Teil der Photonen, der einen Photoeffekt auslöst, geht der Röntgenstrahlung verloren. Aus Abb. 12 wird für eine Schichtdicke von ~ 0,001 cm der Absorptionskoeffizient $\mu = 145\ (cm^{-1})$ entnommen. Die relative Intensität der Röntgenstrahlen nach ihrem Durchgang durch den Katalysator berechnet sich nach Gleichung (2.5 - 7) zu

$$I_x = 1\ 360\ 000 \cdot e^{-145.0{,}001}$$
$$= 1\ 180\ 000\ r$$

Absorbiert werden vom Katalysator also $I_o - I_x = 180\ 000$ r.

Fehlerdiskussion:

Der Fehler dieser Bestimmung setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen (vgl. Fehlerdiskussion S. 22).

(1) Fehler von I_o.

Der Abstand: Fokus der Röntgenröhre-Nickelkatalysator ist auf $\pm$ 2 mm bestimmt worden. Damit ergibt sich für I_o ein mittlerer Fehler von

$$I_o = \pm \sqrt{\frac{v \cdot v}{n - 1}}$$
$$= \pm\ 75\ 000\ r$$

und ein relativer Fehler von

$$\frac{\Delta I_o}{I_o} = \frac{75\ 000}{1\ 360\ 000} \approx 5{,}5\ \%$$

(2) Fehler von I_x.

Der Fehler der Bestimmung der relativen Intensität der Röntgenstrahlen nach ihrem Durchgang durch den Katalysator läßt sich nur abschätzen. Da Pulverkatalysatoren bestrahlt wurden, die - streng betrachtet - keine einheitliche Schichtdicke haben, muß neben dem Fehler von I_0 der Fehler bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten μ und der Schichtdicke x diskutiert werden. Die Genauigkeit des Absorptionskoeffizienten wird auf $\mu = 145 \pm 1\ (cm^{-1})$, die Genauigkeit der Schichtdicke auf $x = 0{,}001 \pm 0{,}0001$ cm geschätzt. Näherungsweise ergibt sich so ein mittlerer Fehler von

$$\Delta I_x = \pm \sqrt{(e^{-\mu x}\ \Delta\ I_0)^2 + (-xI_0\ e^{-\mu x}\ \Delta\mu)^2 + (-\mu I_0 e^{-\mu x}\ \Delta x)^2}$$

$$= \pm\ 85\ 000\ r$$

und ein relativer Fehler von

$$\frac{\Delta I_x}{I_x} = \frac{85\ 000}{1\ 180\ 000} = 7{,}2\ \%$$

Aufgrund dieser Rechnungen wird der relative Fehler bei der Bestimmung der absorbierten Energie auf $\pm$ 10 % geschätzt. Der Katalysator hat also eine Energiedosis von 151 000 rad $\pm$ 10 % = 15 100 000 erg $\pm$ 10 %.

2.5.5 Vergleich der Teilchen- und Energiedosis:

	Teilchendosis	angebotene Energiedosis in erg	absorbierte Energiedosis in erg	Katalysatormenge
α-Strahlen	$1{,}94 \cdot 10^{12}$ α/cm^2	16 400 000	16 400 000	$6{,}8$ mg/cm^2 Nickel
	$4{,}0 \cdot 10^{12}$ α/cm^2	34 000 000	34 000 000	
	$1{,}6 \cdot 10^{13}$ α/cm^2	135 000 000	135 000 000	
β-Strahlen	$7 \cdot 10^{12}$ β/cm^2	12 600 000	1 260 000	$6{,}8$ mg/cm^2 Ni
γ-Strahlen	Co^{60}: $7 \cdot 10^{12}$ γ/cm^2	820 000	nicht bestimmt	$6{,}8$ mg/cm^2 Nickel
	Ra: $1{,}05 \cdot 10^{14}$ γ/cm^2	800 000		
Röntgenstrahlung		114 000 000	15 100 000	5 mg Ni

Tabelle V: Zusammenfassende Übersicht über die verschiedenen Teilchen- und Energiedosen.

Wie aus Tabelle V ersichtlich, wird bei α-Strahlen die gesamte eingestrahlte Energie vom Katalysator absorbiert, während die eingestrahlte Energie der β-, γ - und Röntgenstrahlen vom Katalysator nur teilweise absorbiert wird.

3 Meßverlauf:

Nach beendigter Reduktion des Katalysators wurde die Apparatur evakuiert, die Hähne 5 und 6 und der Manometerhahn 11 geschlossen (Abb. 1). Der Katalysator wurde auf die Meßtemperatur erwärmt. Äthylenwasserstoffgemisch wird im Molverhältnis 1 : 1 eingelassen. Dann wird Hahn 5 und 6 geöffnet. Gleichzeitig wird eine Stoppuhr und die Töplerpumpe in Gang gesetzt.
Der zeitliche Verlauf der bei der Äthylenhydrierung auftretenden Druckverminderung wird am Manometer D (Abb. 1) abgelesen. Die Zeit/Druckkurven stellen das unmittelbare Meßresultat dar. Vorsichtshalber wird nach jedem Versuch der Katalysator 2 Stunden bei 200°C mit strömendem Wasserstoff behandelt.
Sollte der Katalysator bestrahlt werden, wurde nach beendigter Reduktion oder Regeneration der Katalysator in Wasserstoff von Atomsphärendruck abgekühlt und dann die Strahlenquelle herangebracht, entfernt und die Aktivität des Katalysators, wie beschrieben, gemessen.

Alle Hydrierungsmessungen vor oder nach Bestrahlung wurden im Temperaturintervall 0° C / 40° C durchgeführt, die Bestrahlung selbst bei Raumtemperatur.

4 Ergebnisse

Die Äthylenhydrierung folgt der Formel

$$H_2 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6$$

Bei einem Verhältnis von $H_2 : C_2H_4 = 1 : 1$ verschwindet also die Hälfte des Gesamtvolumens. Gemssen wird am Manometer D immer der Gesamtdruck des Gasgemisches.

$$P = P_{H_2} + P_{C_2H_4} + P_{C_2H_6}$$

Die erhaltenen Zeit/Druckwerte werden graphisch aufgetragen und daraus die P / t -Kurven (P = Gesamtdruck, t = Zeit) gewonnen.

4. 1 Einfluß der α-Strahlen auf Nickel

4.1.1 Die katalytische Aktivität von Nickelpulver wird durch α-Beschuß herabgesetzt (Abb. 14). Dabei zeigte sich, daß bei einer Katalysatormenge von 6,8 mg Nickel ein Strahlungseinfluß bei einer Dosis $> 1 \cdot 10^{12}$ α-Teilchen/cm^2 bemerkbar ist. Diese Dosis entspricht rd 10^{-3} α/Nickeloberflächenatom bei kompaktem Nickel. Gemessen wurde die katalytische Aktivität bei 21,3°C, bestrahlt wurde bei Raumtemperatur.
Kurve I ist vor der Bestrahlung aufgenommen. Nach 2-stündigem Erhitzen in Wasserstoff bei 200°C wurde derselbe Katalysator bestrahlt und seine Aktivität gemessen. Kurve II, III, IV, V. Durch jeweils 2-stündiges Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre kann der Strahlungseffekt bei einer α-Dosis $< 8 \cdot 10^{12}$/cm^2 aus-

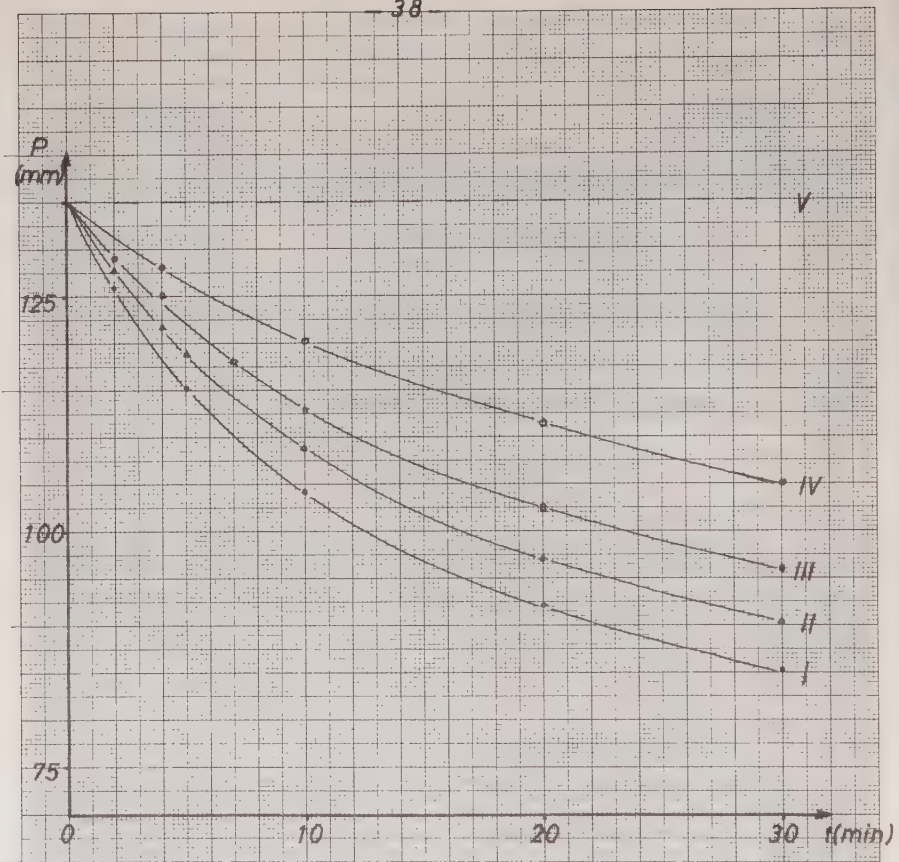


Abb. 14

Meßtemperatur 21,3 °C

I unbestrahlt

II α-Dosis $1{,}94 \cdot 10^{12}\ \alpha/cm^2$

III α-Dosis $4{,}00 \cdot 10^{12}\ \alpha/cm^2$

IV α-Dosis $8{,}1 \cdot 10^{12}\ \alpha/cm^2$

V α-Dosis $1{,}6 \cdot 10^{13}\ \alpha/cm^2$

heilen. Durch eine Dosis von $1{,}6 \cdot 10^{13}$ α/cm^2 verliert ein Katalysator von 6,8 mg Nickel seine katalytische Aktivität vollkommen (Kurve V, Abb. 14). Nach einer α-Dosis von $1{,}6 \cdot 10^{13}$ α/cm^2 konnte die Aktivität des frischen Katalysators durch noch so langes Regenerieren nur zu 80 % wieder erreicht werden.

4.1.2 Oberflächenbestimmungen:

Es überlagern sich ein reversibler und ein irreversibler Effekt. Es sollte geprüft werden, ob der irreversible Prozess auf einer Verringerung der Oberfläche beruht. Deshalb wurden an den Katalysatoren BET-Oberflächenbestimmungen mit Stickstoff an einer Mikrowaage (Hersteller: Sartorius Göttingen) durchgeführt. Die Oberfläche eines Katalysators wurde zu 16 ± 2 m^2/g Ni ausgemessen. Selbst nach der höchsten angewandten α-Dosis ließ sich innerhalb der Fehlergrenzen keine Verkleinerung der Oberfläche feststellen.

4.1.3 Abgebremste α-Strahlung:

Sie erzielte ähnliche Wirkung. So verringerte sich die Aktivität eines Katalysators, wenn er durch eine vorgelegte 5 μ Aluminiumfolie bestrahlt wurde. Erst wenn der Katalysator mit einer 10 μ Kupferfolie (Reichweite der 5,3 MeV α-Teilchen in Kupfer = 11 μ) abgedeckt war, ließ sich kein Strahleneffekt mehr messen.

4.1.4 Einfluß der Bestrahlungstemperatur:

Ob die α-Bestrahlung bei Raumtemperatur (Kurve III, Abb. 14), bei $-78{,}5^{\circ}C$ (Trichloräthylen/CO_2-Kältegemisch) oder -183° C

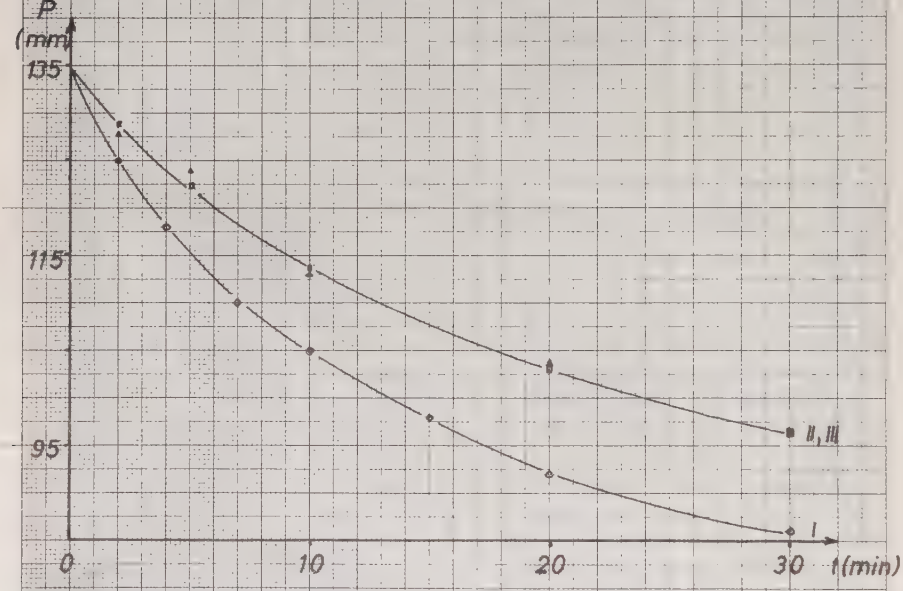


Abb.15

Meßtemperatur 21°C $C_2H_4 : H_2 = 1 : 1$

I unbestrahlt

II α-Dosis $4 \cdot 10^{12}$ α/cm^2 Bestrahlungstemperatur –78,5°C

III α-Dosis $4 \cdot 10^{12}$ α/cm^2 Bestrahlungstemperatur –183°C (α)

(vgl. Abb.14, Kurve III)

(flüssiger Sauerstoff) vorgenommen wird, ist bei gleicher Strahlendosis ohne Bedeutung für die Größe des Strahleneffektes: Abb. 15.

4.1.5 Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie:

Die scheinbare Aktivierungsenergie der Äthylenhydrierung an Nickel ist keine Konstante. Sie fällt mit steigender Hydrierungstemperatur. Bei hohen Temperaturen, wo am Kontakt Desorption von Äthylen einsetzt, kann die scheinbare Aktivierungsenergie auf 0 kcal fallen, ja sogar negativ werden.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde für verschiedene Isothermen bei jeweils gleichem Umsatz die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt (sog. Gleichwertverfahren).

Die Geschwindigkeit der Äthylenhydrierung folgt der Arrhenius'schen Gleichung

$$v_T = -\frac{dp}{dt} = F\,(P_{H_2}, P_{C_2H_4}) \cdot e^{-\frac{Q_s}{RT}} \qquad (4.1 - 1)$$

Um die mittlere differentielle scheinbare Aktivierungsenergie, d. h. die wahre Aktivierungsenergie vermindert um einen Teil der Adsorptionsenergien der Reaktionsteilnehmer, zu bestimmen, bildet man das Verhältnis zweier Geschwindigkeiten bei gleichem Umsatz. Der Gleichwert $F\,(P_{H_2}, P_{C_2H_4})$ fällt dann heraus:

$$\frac{v_{T_1}}{v_{T_2}} = e^{-Q_s/R\,(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})} \qquad (4.1 - 2)$$

Die Zeit/Druckwerte aus Tabelle VI werden zu P/t-Kurven im DIN A 1

Maßstab aufgetragen, um Meßfehler zu korrigieren. Aus den P/t-Kurven werden nun bei gleichem Umsatz an Gasgemisch die den jeweiligen Temperaturen entsprechenden Geschwindigkeiten

$$V = -\frac{dp}{dt} \qquad (4.1 - 3)$$

ermittelt. Diese Werte werden in die Arrhenius'sche Gleichung eingesetzt.

$$\ln \frac{V_1}{V_2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (4.1 - 4)$$

und daraus Q berechnet.

Tabelle VI: Zeit/Druckwerte bei verschiednen Temperaturen zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie.

(1) unbestrahlt

(a) Meßtemperatur 36,5°C

t in min	P in mm	$-\frac{dp}{dt} = V$
0	138	
2	123,6	
4	112,4	
(5,2)	108	$V_{1,1} = 3,51$
7	101,6	
(8,2)	100	$V_{1,2} = 2,14$
10	95	
(11,6)	94	$V_{1,3} = 1,61$
15	89	
20	84,4	
25	81	
30	79	

(b) Meßtemperatur 21,5°C

t in min	P in mm	$-\frac{dp}{dt} = V$
0	140	
2	137	
4	135,6	
6	133,6	
8	131	
10	129	
13	124	
18	114,6	
20	111,6	
(22)	108	$V_{2,\ 1} = 1,96$
25	102,4	
(27)	100	$V_{2,\ 2} = 1,28$
28	98,4	
30	96,4	
(32,4)	94	$V_{2,\ 3} = 0,91$
35	91,6	

(c) Meßtemperatur 0°C

t in min	P in mm	$-\frac{dp}{dt} = V$
0	140	
30'	133	
65'	122,4	
103'	109	
135	98,4	
(148)	94	$V_{3,\ 3} = 0,36$
170	87	

Die aus den vorliegenden Messungen berechneten scheinbaren Aktivierungsenergien sind:

(α) 21,5 / 36,5 °

$$\ln \frac{V_{1,1}}{V_{2,1}} = \frac{Q}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad ; \quad Q = \ln \frac{3,51}{1,96} \cdot 1,98 \cdot \frac{294,5 \cdot 309,5}{15} = 6\,880 \text{ cal/Mol}$$

$$= 6,88 \text{ kcal/Mol}$$

$$\ln \frac{V_{1,2}}{V_{2,2}} = \frac{Q}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]; \quad Q = \ln \frac{2,14}{1,28} \cdot 1,98 \cdot \frac{294,5 \cdot 309,5}{15} = 6\,220 \text{ cal/Mol}$$

$$= 6,22 \text{ kcal/Mol}$$

$$\ln \frac{V_{1,3}}{V_{2,3}} = \frac{Q}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]; \quad Q = \ln \frac{1,61}{0,91} \cdot 1,98 \cdot \frac{294,5 \cdot 309,5}{15} = 6\,850 \text{ cal/Mol}$$

$$= 6,85 \text{ kcal/Mol}$$

(β) 0° / 21,5 °

$$\ln \frac{V_{2,3}}{V_{3,3}} = \frac{Q}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]; \quad Q = \ln \frac{0,916}{0,36} \cdot 1,98 \cdot \frac{273 \cdot 294,5}{21,5} = 6\,820 \text{ cal/Mol}$$

$$= 6,82 \text{ kcal/Mol}$$

(χ) 0 / 36,5°

$$\ln \frac{V_{1,3}}{V_{3,3}} = \frac{Q}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]; \quad Q = \ln \frac{1,61}{0,36} \cdot 1,98 \cdot \frac{273 \cdot 309,5}{36,5} = 6\,850 \text{ cal/Mol}$$

$$= 6,85 \text{ kcal/Mol}$$

(2) bestrahlt: -Dosis = $7{,}8 \cdot 10^{12}/cm^2$

Meßtemperatur: $37{,}7^{o}C$

t in min	P in mm	$-\frac{dp}{dt} = V$
0	141	
3	136,4	
7	131,6	
(8,4)	130	$V_{1,1} = 1{,}17$
10	128	
(13)	125	$V_{1,2} = 1{,}00$
15	123	
(19)	120	$V_{1,3} = 0{,}7265$
20	119	
25	116	
30	113	
40	109	

Meßtemperatur: $18{,}3^{o}C$

t in min	P in mm	$-\frac{dp}{dt} = V$
0	140	
4	137	
8	135	
15	131	
(17,2)	130	$V_{2,1} = 0{,}5498$
20	128,4	
(27,2)	125	$V_{2,2} = 0{,}4986$
30	124	
(38,7)	120	$V_{2,3} = 0{,}36$
40	119,6	

Meßtemperatur: $0^{\circ}C$

t in min	P in mm	$-\frac{dp}{dt} = V$
0	138	
20'	133,4	
(35)	130	$V_{3,1} = 0,36$
(53,2)	125	$V_{3,2} = 0,24$
55'	124,2	
65'	122,2	
(77)	120	$V_{3,3} = 0,1799$
100'	115,4	
135'	110	
170'	103,4	

Die aus diesen Messungen berechneten scheinbaren Aktivierungsenergien sind:

$\underline{18,3^{\circ}/37,7^{\circ}}$

$$Q = \ln \frac{1,17}{0,5498} \cdot 1,98 \cdot \frac{291,3.310,7}{19,4} = 6\,920 \text{ cal/Mol}$$
$$= 6,92 \text{ kcal/Mol}$$

$$Q = \ln \frac{1,0}{0,4986} \cdot 1,98 \cdot \frac{291,3.310,7}{19,4} = 6\,580 \text{ cal/Mol}$$
$$= 6,58 \text{ kcal/Mol}$$

$$Q = \ln \frac{0,7265}{0,36} \cdot 1,98 \cdot \frac{291,3.360,7}{19,4} = 6\,580 \text{ cal/Mol}$$
$$= 6,58 \text{ kcal/Mol}$$

$0^{\circ}/37,7^{\circ}$

$$Q = \ln \frac{1,0}{0,24} \cdot 1,98 \cdot \frac{273 \cdot 310,7}{37,7} = 6\,400 \text{ cal/Mol} = 6,4 \text{ kcal/Mol}$$

$$Q = \ln \frac{0,7265}{0,1799} \cdot 1,98 \cdot \frac{273.310,7}{37,7} = 6\,250 \text{ cal/Mol} = 6,25 \text{ kcal/Mol}$$

$0^{\circ}/18,3^{\circ}$

$$Q = \ln \frac{0,4986}{0,24} \cdot 1,98 \cdot \frac{273.291,3}{18,3} = 6\,300 \text{ cal/Mol} = 6,3 \text{ kcal/Mol}$$

Obwohl α-Strahlung die Aktivität eines Nickel-Katalysators herabsetzt, bleibt die scheinbare Aktivierungsenergie unverändert:

1. unbestrahlt : 6,75 kcal/Mol $\pm$0,2 kcal/Mol
2. α-Dosis $7,8\ 10^{12}$ /cm^2 6,45 kcal/Mol $\pm$0,2 kcal/Mol

4. 2 Einfluß der β-Strahlen auf Nickel:

Durch Bestrahlung mit β-Teilchen (Sr^{90} und Y^{90}) läßt sich keine Veränderung der Aktivität eines Katalysators feststellen. (Abb. 16)

4. 3 Einfluß der γ-Strahlen auf Nickel:

Ebenso wie bei der Bestrahlung mit β-Teilchen läßt sich auch bei γ-Bestrahlung durch Co^{60} bzw. Radium keine Veränderung der katalytischen Aktivität von Nickel feststellen. (Abb. 17).

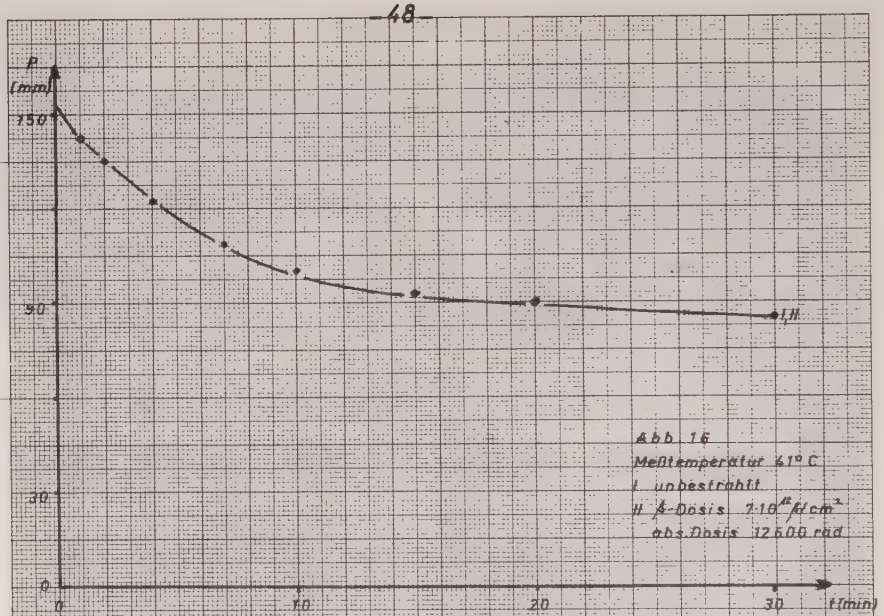


Abb. 16
Meßtemperatur 41° C
I unbestrahlt
II β-Dosis $7 \cdot 10^{12}$ e/cm²
abs. Dosis 12 600 rad

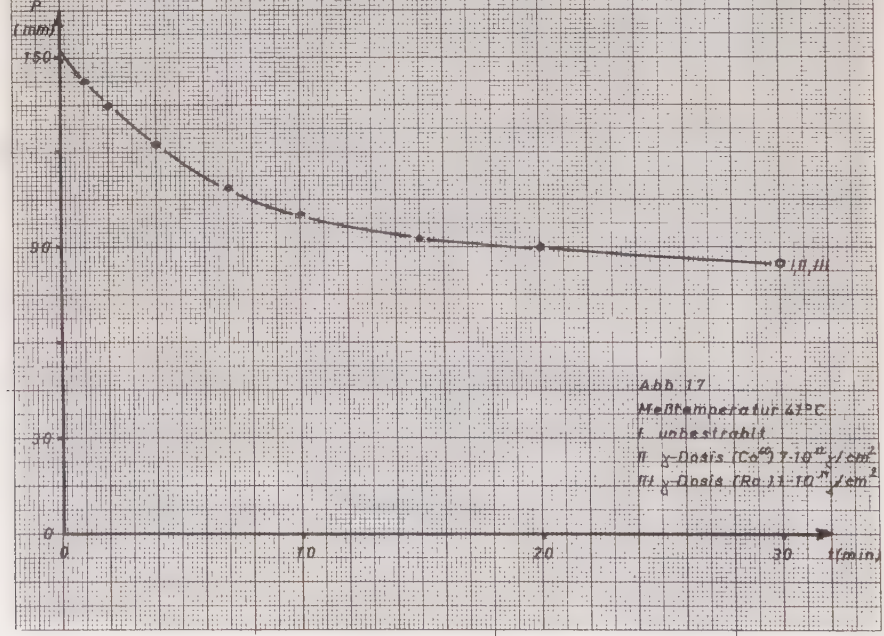
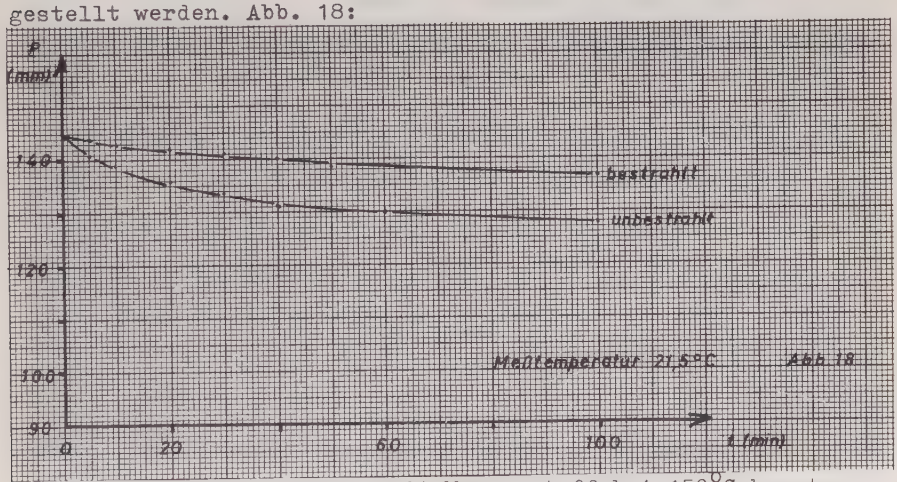


Abb. 17
Meßtemperatur 41°C
I unbestrahlt
II γ-Dosis (Co^{60}) $7 \cdot 10^{12}$ γ/cm²
III γ-Dosis (Ra) $1 \cdot 10^{11}$ γ/cm²

4.4 Röntgenstrahlung:

Durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen konnte bei einer absorbierten Dosis von 180 000 r = 151 000 rad = 15 100 000 erg eine Verschlechterung der katalytischen Aktivität von Nickel festgestellt werden. Abb. 18:



Durch kurzzeitiges Beladen mit Wasserstoff bei 150°C konnte die ursprüngliche Aktivität zurückgewonnen werden.

Es wurden 5 mg Katalysator eingesetzt.

Die erhaltenen Ergebnisse konnten im Vergleich zu Bestrahlungsexperimenten mit α-Strahlen nicht kinetisch ausgewertet werden, da durch den für diese Experimente notwendigen Apparaturumbau die Strömungsverhältnisse verschlechtert wurden.

4.5 Vergleich der Teilchen- und Energiedosis:

Durch eine Teilchendosis von $4 \cdot 10^{12}$ α/cm^2 wird die katalytische Aktivität eines Nickelkatalysators von 6,8 mg/cm^2 um ≈35 % vermindert, während bei einer Teilchendosis von $7 \cdot 10^{12}$ β/cm^2, oder $7 \cdot 10^{12}$ γ/cm^2 (Co^{60}-Strahlung) bzw.

$1{,}05 \cdot 10^{14}$ γ/cm² (Radiumstrahlung) an demselben Katalysator keine Veränderung der katalytischen Aktivität feststellbar ist. Bestrahlt man aber einen Katalysator mit Röntgenstrahlen so, daß die absorbierte Energie vergleichbar mit der durch α-Strahlung dem Katalysator zugeführten Energie ist, so läßt sich eine Verschlechterung der katalytischen Aktivität messen.

4.6 Aktivitätsverminderung der Nickelkatalysatoren durch Evakuieren:

Alle Bestrahlungsexperimente wurden in Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Es zeigte sich nämlich im Verlauf der Messungen, daß durch Evakuieren die Aktivität eines Nickelkatalysators herabgesetzt wird. Dieser Effekt ist temperatur- und druckabhängig.

Durch Stehen im Vakuum von 10^{-4} Torr bei Raumtemperatur verschlechtert sich die Aktivität des Nickelkatalysators für Hydrierungsmessungen zwischen 0° und 50° C. (Abb. 19).

Erhitzt man einen aktiven Katalysator im Vakuum von 10^{-4} Torr auf 250°C, so verliert er gänzlich seine Aktivität. (Kurve III, Abb. 19).

Durch kurzzeitiges Behandeln mit Wasserstoff bei 150°C läßt sich der Katalysator vollständig regenerieren. (Kurve IV, Abb. 19).

Kühlt man nach beendigter Reduktion einen aktiven Katalysator durch ein Kältebad auf -78,5°C ab und pumpt aus, so läßt sich bei einem Evakuieren <5 Stunden keine Aktivitätsminderung feststellen.

Läßt man nach stundenlangem Evakuieren bei Raumtemperatur die Äthylenhydrierung am Nickelkontakt bei 135°C verlaufen, so er-

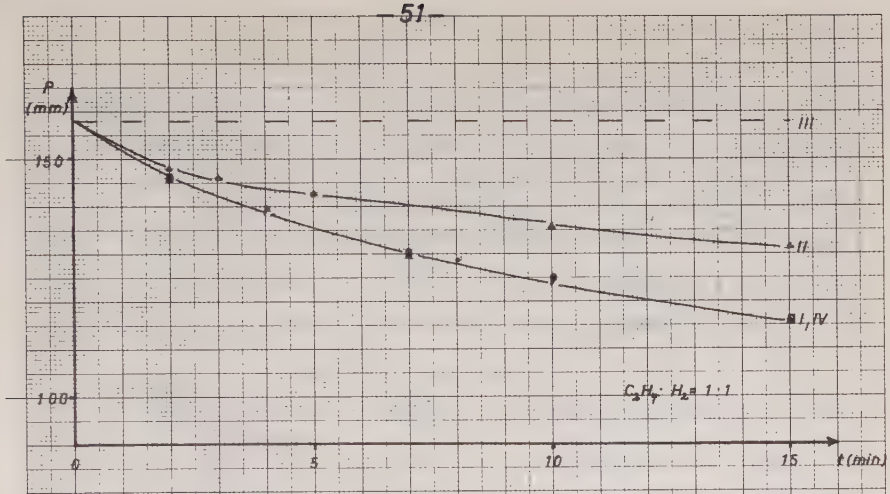


Abb. 19
Meßtemperatur 50,5°C
I frischer Katalysator
II im Vakuum (10^{-4} Torr) 5h gealtert
III im Vakuum (10^{-4} Torr) bei 250°C ausgeheizt
IV regenerierter Katalysator (Symbol □)

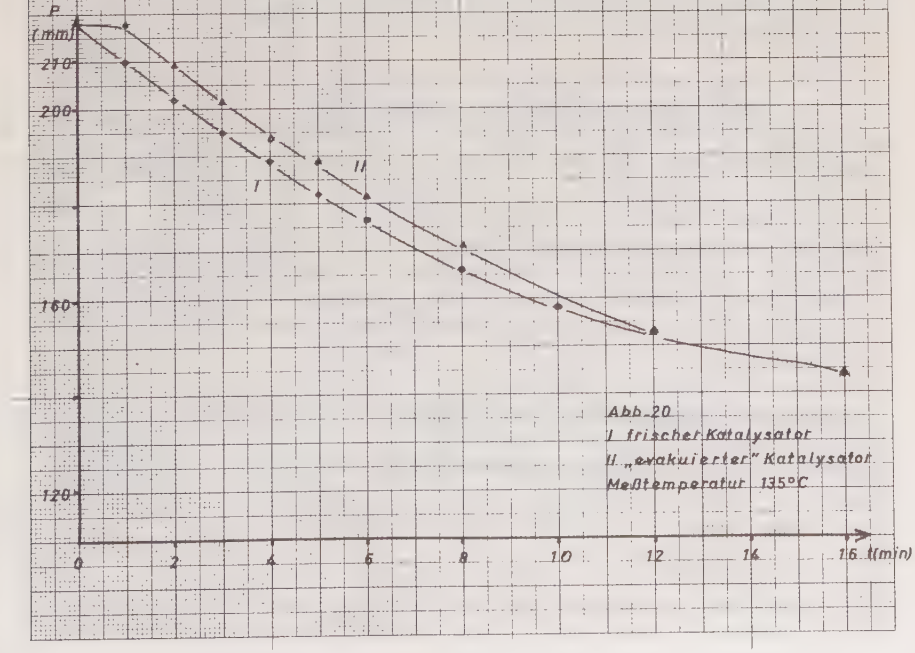


Abb. 20
I frischer Katalysator
II „evakuierter" Katalysator
Meßtemperatur 135°C

folgt nach einer kurzen Induktionsperiode die Hydrierung normal wie bei einem frisch reduzierten Katalysator. (Abb. 20).
Ein im Vakuum bei 250°C ausgeheizter Katalysator zeigt bei Hydrierungstemperaturen bei 135°C eine verringerte Aktivität. Für Hydrierungsmessungen $\measuredangle$ 50°C war er vollkommen inaktiv.

Kühlt ein Nickelkatalysator in Argonatmosphäre statt in Wasserstoffatmosphäre ab, so liegt die Aktivität für Hydrierungsmessungen zwischen 0 und 50°C unter der des frisch reduzierten. Durch kurzzeitiges Beladen mit Wasserstoff bei 150 - 200°C läßt sich die ursprüngliche Aktivität zurückgewinnen. Bei einer Hydrierungstemperatur von 135°C war zwischen dem in Argon und dem in Wasserstoff gekühlten Katalysator kein Aktivitätsunterschied festzustellen.

4.7 Bestrahlungsversuche an Palladium:

Palladiumkatalysatoren wurden mit α-Strahlen bestrahlt. Bestrahlt wurde sowohl in Wasserstoffatmosphäre wie im Vakuum. Beide Versuchsführungen zeigten, daß die Aktivität eines Palladiumkatalysators durch α-Beschuß nicht herabgesetzt werden kann. (Tabelle VIII).

Ebensowenig läßt sich die Aktivität eines Palladiumkatalysators durch Auspumpen oder Erhitzen im Vakuum verändern.

Tabelle VIII:

t	P unbestrahlt	P α-Dosis = $6{,}28 \cdot 10^{13}$ α/cm^2	P im Vakuum erhitzt 250°	
0	160	160	160	
1'	142	142	141	
2'	128	128	128	
3'	119	120	120	
4'	111	111	111	
5'	105	105	105	
6'	99	98,5	98	p in (mm)
8'	90	90	90	Meßtemperatur in allen Fällen
10'	85	85	85	26,5° C
15'	85	85	84,5	

4.8 Kinetik:

Die Kinetik der Äthylenhydrierung an Nickel ist schon vielfach untersucht worden. (Lit. 16, 17, 18, 19, 20, 21). Benutzt wurde die von G. M. Schwab (Lit. 16) aus Ergebnissen von H. zur Strassen (Lit. 17) abgeleitete Gleichung

$$V = -\frac{dp}{dt} = \frac{k_w \cdot b_{H_2} \; bä\,(H_2)\,(Ä)}{1 - bä\;(Ä)} \qquad (4.8 - 1)$$

Diese Gleichung zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit 1. Ordnung nach dem Wasserstoffpartialdruck ist. Die Abhängigkeit vom Äthylenpartialdruck gibt eine Langmuirsche Adsorptionsisotherme wieder.

Bei tiefen Temperaturen ist $b_{\ddot{a}}$ (Ä) $\gg$ 1. Gleichung (4.8 - 1) geht somit in

$$- \frac{dp}{dt} = k\ (H_2) \qquad (4.8 - 2)$$

über; d. h. 0. Ordnung nach dem Äthylenpartialdruck, 1. Ordnung nach dem Wasserstoffpartialdruck. (Lit. 22).

Die Integration von Gleichung (4.8 - 2) führt für eine Anfangskonzentration $P\ (H_2) = a$, zu
$t=0$

$$\ln \frac{a}{a-x} = k \cdot t \qquad (4.8 - 3)$$

x steht für $P_{C_2H_6} = a - P_{H_2} = a - P_{C_2H_4}$ in einem Zeitpunkt t nach Beginn der Reaktion.

Bei einem Verhältnis $H_2 : C_2H_4 = 1 : 1$ nimmt bei vollständigem Ablauf der Hydrierung der Anfangsdruck auf die Hälfte ab. Wegen eines geringen Äthangehaltes des eingesetzten Äthylens und des Auftretens toter Räume (Manometer etc.) verläuft die Hydrierung aber nicht bis zu 100 % Umsatz, sondern nur bis zu 94 % Umsatz. Mit diesem experimentell festgestellten Wert läßt sich der Partialdruck des Wasserstoffs nach $P_H = P_0 \cdot 47/100$ berechnen, wobei P_0 der am Manometer D (Abb. 1) abgelesene Gesamtdruck ist.

Die aus den Kurven von Abb. 14 entnommenen Werte werden zur Bestimmung der isothermen Kinetik herangezogen. Trägt man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem $\ln \frac{a}{a-x}$ als Ordinate gegen t als Abszisse (Gleichung 4.8 - 3) auf, so sollten die Meßpunkte auf einer Geraden mit der Neigung $tg\alpha = k$ liegen.

Wie Abb. 21 zeigt, läßt sich bis 50 - 60 % Umsatz der Reaktionsverlauf linear darstellen (Abb. 21: I, II, IV (vgl. Abb. 14)).

Hydrierungsmessungen bei 135 °C (Abb. 20, Kurve I) konnten bis 85 % Umsatz linear ausgewertet werden (Abb. 21, Kurve A). Die Abweichung bei höheren Umsätzen ist durch Transportvorgänge innerhalb des Reaktionsraums zu erklären.
Nach Abb. 2 befindet sich der Katalysator in einer Kupferschale mit 1 cm^2 Oberfläche konzentrisch in einem Glasrohr mit 3,0 cm Durchmesser. Das Reaktionsgas muß zu dem Katalysator hinströmen. Es ist nun denkbar, daß bei kleinen Gasmengen von dem eintretenden Gas nur ein Bruchteil den Katalysator erreicht, während der andere Teil vorbeiströmt. (Lit. 23)
Die Abweichung von der formalen Kinetik bei höheren Umsätzen kann auch durch Diffusionshemmung gedeutet werden. (Lit. 24)
Mit fortschreitender Umsetzung verdünnt Äthan die Reaktionsgase. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Diffusion der Reaktionsteilnehmer durch Äthan, das sich am Katalysator anhäuft.

5 Diskussion der Meßergebnisse

Der Umsatz der Gase vollzieht sich unmittelbar auf der Oberfläche eines Katalysators. Über den genauen Verlauf der an der Oberfläche ablaufenden Reaktion ist man schlecht unterrichtet. Wie aus früheren Arbeiten bekannt ist, sind gasfreie Nickelschichten katalytisch völlig inaktiv für Hydrierungsreaktionen. (Lit. 25, 26).

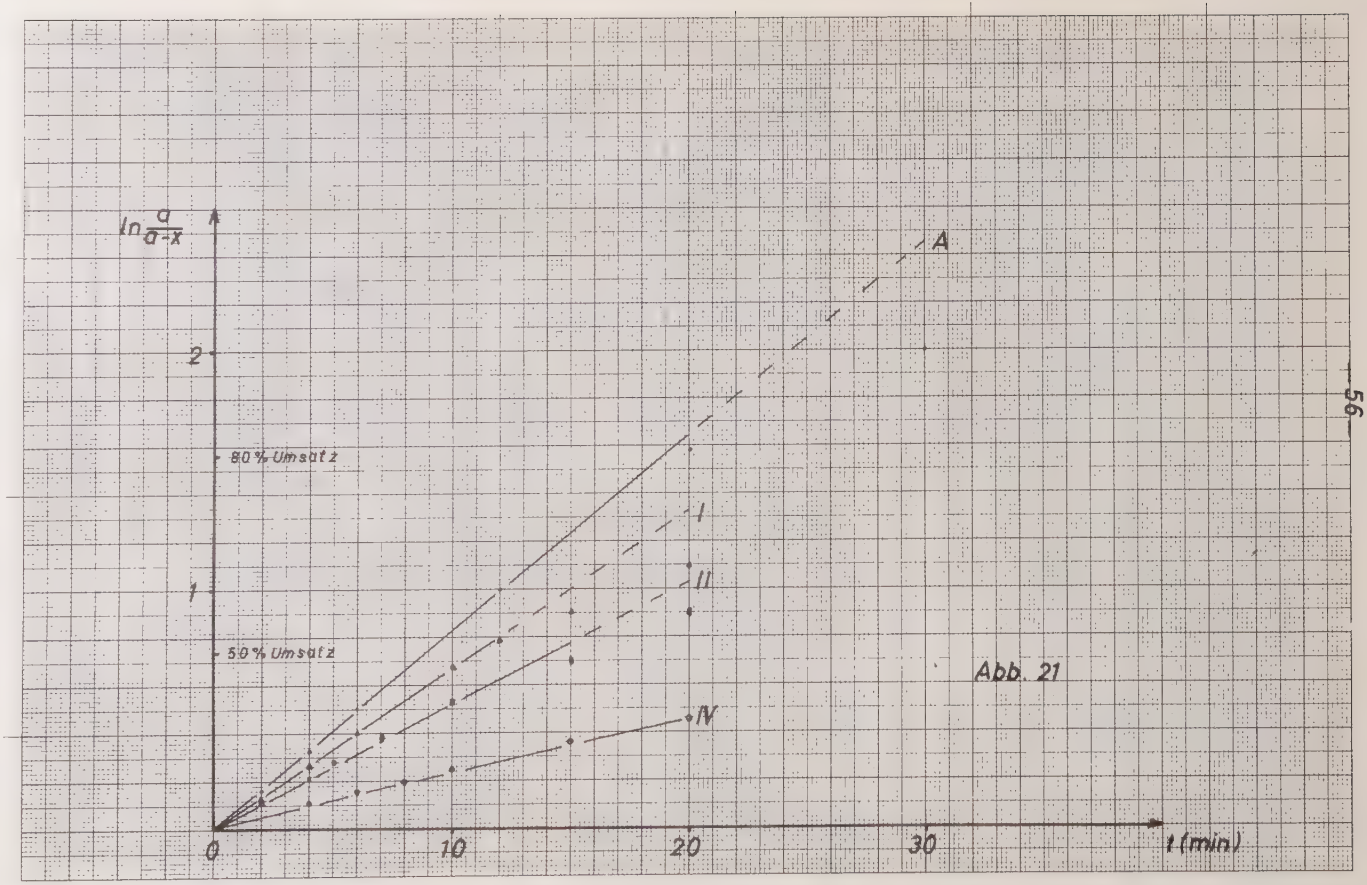


Abb. 21

Aufgrund von Vorbelegungsversuchen vertreten A. Eucken (Lit. 27) und O. Beeck (Lit. 5) die Ansicht, daß die chemische Aktivierung des Wasserstoffs durch aktivierte Adsorption (= Chemisorption) bei der katalytischen Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine Rolle spielt. Wird der Kontakt mit Äthylen vorbelegt, so läuft eine Hydrierungsreaktion nicht in merklichem Umfang ab. In gewissen Grenzen könnte man das allerdings mit der vergiftenden Wirkung des Äthylens auf Nickel erklären. Durch Messung des Kontaktpotentials (Lit. 28) ist die Chemiesorption von H an Nickel nachgewiesen.

Nach R. J. Kokes und P. H. Emmett (Lit. 29) ist die Aktivität eines Raney-Nickelkatalysators proportional seinem Wasserstoffgehalt. M. Pilkuhn und A. Winsel (Lit. 30) zeigten, daß die hohe katalytische Aktivität von Raney-Nickel auf seinem hohen Wasserstoffgehalt beruht. Sie erreichten eine starke Wasserstoffabgabe durch Erhitzen und Abpumpen. K. Taya, H. Masaki und T. Yamanaka (Lit. 31) fanden durch Titration des adsorbierten Wasserstoffs mit wässriger $KMnO_4$-Lösung an einer Reihe $Ni\text{-}Al_2O_3$-Katalysatoren einen Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität für Hydrierungsreaktionen und dem vom Katalysator absorbierten Wasserstoff. Nach Messungen von W. K. Hall und P. H. Emmett (Lit. 31) an Nickel und Kupfer-Nickel-Mischkatalysatoren ist erst mit Wasserstoff zwischen 100 und 140°C behandeltes Metall für Hydrierungen katalytisch aktiv. Nach ihren Ergebnissen wird der Wasserstoff ein Teil des Katalysators und nimmt an der Hydrierungsreaktion nicht in nennenswertem Umfang teil.

Um die Ergebnisse in dieser Hinsicht einzuordnen, müssen Angaben über die Strahlenwirkung auf Metalloberflächen und die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Wasserstoff an Nickel bzw. Palladium gemacht werden.

Einen zusammenfassenden Bericht über die Strahleneinwirkung auf Festkörper gibt R. Sizmann (Lit. 33). Beim Durchgang durch Materie werden geladene Teile abgebremst infolge Wechselwirkung mit den Elektronen durch Ionisation oder Elektronenanregung, oder aber durch Verlagerung von Gitteratomen.

Befinden sich nun an der Oberfläche die für die Hydrierung wichtigen Wasserstoffzentren $\overset{H}{|}_{Ni}$, so wird ihre Zahl bei α-Beschuß durch Verlagerung von Oberflächenatomen oder aber durch Ionisation der Ni-H Bindung herabgesetzt; die katalytische Aktivität eines Nickelkatalysators verringert sich.

Durch Erhitzen auf 200°C in Wasserstoffatmosphäre aber heilt diese Störung durch Neubildung von aktiven $\overset{H}{|}_{Ni}$-Zentren aus. Solange noch für die Hydrierung wichtige $\overset{H}{|}_{Ni}$-Zentren vorhanden sind, muß auch bei verminderter Aktivität des Katalysators die scheinbare Aktivierungsenergie für die an den $\overset{H}{|}_{Ni}$-Zentren ablaufende Äthylenhydrierung gleich bleiben, was gefunden wurde. So ist es auch möglich, selbst wenn sich der an Nickel adsorbierte Wasserstoff auf Kosten des im Nickel gelösten Wasserstoffs ergänzen kann, den Katalysator bei einer Dosis von $1{,}6 \cdot 10^{13}$ α/cm^2 "totzustrahlen".

Es ist denkbar, daß der geringe, at einer Dosis von $1{,}6 \cdot 10^{13}$ α/cm^2 nicht mehr regenerierbare Teil des Strahlen-

effektes auf Vergiftung durch an blankem Nickel adsorbiertes Äthylen zurückzuführen ist.
Ob die Aktivitätsabnahme des Nickelkatalysators bei -Beschuß auf Verlagerung von Oberflächenatomen oder auf Ionisation zurückzuführen ist, kann durch Bestrahlung des Katalysators mit

1. Neutronen oder
2. Röntgenstrahlen

unterschieden werden.

Bestrahlung mit Neutronen:
Als ungeladene Teilchen treten Neutronen direkt mit dem Atomkern in Stoßwechselwirkung, sie ionisieren nicht.
Bestrahlungsexperimente mit Neutronen konnten aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden. Um im Atomreaktor eine Substanz in Pulverform mit Neutronen zu bestrahlen, muß sie in Quarzampullen eingeschmolzen sein, d. h. ein aktiver Nickelkatalysator müßte in Wasserstoffatmosphäre in Quarz eingeschmolzen werden. Zudem gibt Quarzglas beim Bestrahlen mit Neutronen Sauerstoff ab. Durch die bei der Bestrahlung erfolgende Sauerstoffabgabe wird aber ein aktiver Nickelkatalysator vergiftet.
Deshalb wurden Nickelkatalysatoren mit Röntgenstrahlen bestrahlt. Bei Röntgenstrahlung werden von der eingestrahlten Dosis 180 000 r = 151 000 rad = 15 100 000 erg vom Nickelkatalysator absorbiert. Die absorbierte Energie ist in kinetische Energie der von den Röntgenstrahlen erzeugten Photoelektronen umgewandelt worden.

$$E_{\gamma} \longrightarrow E_{e^-}$$

Durch Wechselwirkung mit Nickel werden die Elektronen abgebremst. Die maximale Energie, die ein Elektron der Energie E_1 = 90 keV auf ein Atom der Masse M_{Ni} = 58,69 übertragen kann, ist

$$E_M = 4 \frac{m_o}{M_{Ni}} \cdot E_1 \left(\frac{E_1}{2m_o c^2} + 1\right) \qquad (5 - 1)$$

m_o ist die Ruhemasse des Elektrons (1/1837 der Atomgewichtseinheit); $m_o c^2$ = 0,52 MeV (Lit. 33). Aus Gleichung (5 - 1) ergibt sich (in eV)

$$E_M = 4 \cdot \frac{1}{1837.58,69} \cdot 9.10^4 \left(\frac{9.10^4}{1,06.10^6} + 1\right)$$

$$\approx 3,3 \text{ eV}$$

Bei Stoßwechselwirkung mit einer Energie 25 eV werden aber erst Gitteratome von ihren Plätzen verlagert.

Die Aktivitätsabnahme des Nickelkatalysators durch Röntgenstrahlung ist also nur durch Ionisation zu erklären.

Nach Messungen von O. Beeck (Lit. 5) beträgt die Adsorptionswärme von Wasserstoff an Nickel 30 - 18 kcal/Mol, entsprechend nur 1,4 - 0,8 eV. Im Vergleich dazu wird die bei der Röntgenstrahlung absorbierte Energie in eV angegeben. Bei 180 000 r werden also von 5 mg Katalysator

$$1,24 \cdot 10^{16} \text{ eV}$$

absorbiert. Die Energie ist ausreichend, um maximal $\approx 1.10^{16}$ Ionisationen Ni-H durchzuführen.

Näherungsweise soll die Zahl der auf der Oberfläche chemisor-

bierten Wasserstoffatome berechnet und mit der Energiedosis verglichen werden.

Da ϱ_{Ni} = 8,9 g/cm^3, das Molekulargewicht = 58,69, die Avogadrosche Zahl = 6,023 . 10^{23} ist, enthält 1 cm^3 Nickel

$$\frac{6{,}023 \cdot 10^{23} \cdot 8{,}9}{58{,}69} = 9{,}12 \cdot 10^{22} \text{ Atome}$$

Auf 1 cm^2 entfallen damit:

$$2{,}02 \cdot 10^{15} \text{ Ni-Atome}$$

Nach meinen Oberflächenmessungen haben 5 mg Nickelkatalysator $\approx$ 800 cm^2 Oberfläche. Die Zahl der Nickeloberflächenatome läßt sich so abschätzen zu

$$1{,}6 \cdot 10^{18} \text{ Atomen.}$$

Nach Adsorptionsmessungen von Wasserstoff an Nickel entfallen 10^{-2} H auf ein Nickelatom.

Die Zahl der auf der Oberfläche befindlichen Wasserstoffatome ist somit

$$1{,}6 \cdot 10^{16} \text{ Wasserstoff-Atome.}$$

Diese Zahl ist mit der höchstmöglichen Zahl der Ionisationsakte von $\approx 1 \cdot 10^{16}$ vergleichbar.

Durch β - und harte γ-Strahlen wurde bei der angegebenen geringen Strahlendosis die katalytische Aktivität von Nickel nicht verändert.

Das kann durch die Wirkung dieser Strahlenarten erklärt werden.

β-Strahlen haben eine geringe Ionisationsdichte. Der Wirkungsquerschnitt für die Verlagerung eines Atoms ist gering.

γ-Strahlen wirken indirekt durch die von ihnen erzeugten Elektro-

nen. Bei einer γ-Energie von 0,84 MeV (Radiumstrahlung) bzw. 1,3 MeV (Co^{60}-Strahlung) werden an Nickel nahezu ausschließlich Comptonelektronen erzeugt. Der effektive Wirkungsquerschnitt für die Verlagerung von Gitteratomen durch γ-Bestrahlung über Comptonelektronen ist an Nickel gering:

γ-Energie	0,5 MeV	1 MeV
Ni	0	0,046 barn

Da das Lösungsvermögen von Palladium für Wasserstoff groß ist (Abb. 22), kann es durch eine α-Dosis von $6{,}28 \cdot 10^{13}$ α/cm^2 nicht verändert werden. Es wäre auch denkbar, daß ein durch α-Bestrahlung in der Aktivität verminderter Palladiumkatalysator sich aus dem Reaktionsgemisch $H_2 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6$ heraus regenerieren kann, da das Gleichgewicht der Adsorption Pd/H_2 sich bei Raumtemperatur in einigen Sekunden einstellt.

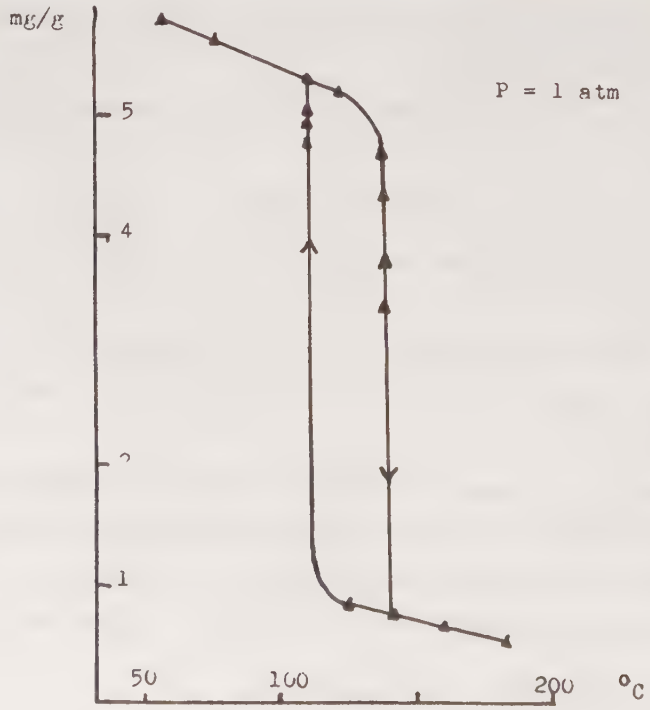


Abb. 22:
Pd-H Adsorptionsisobare bei 1atm. Der 1. Zweig der Kurve gehört zur β-Phase, der untere zur α-Phase Pd-H. Die zwei senkrechten Kurvenäste beschreiben den Übergang $\beta \rightleftarrows \alpha$ (Lit. 34).

Messungen der Wasserstoffkonzentration bei 1 at Druck und verschiedenen Temperaturen führen zu Kurven, wie sie Abb. 22 zeigt. Das System Pd-H hat also zwei Phasen. In der Mischungslücke sind die α-Phase (H_2-arm) und β-Phase (H_2-reich) koexistent. Messungen von J. Reisberg (Lit. 35) und A.Watson (Lit. 36) im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München bestätigen dieses Ergebnis.
Um die Verschlechterung der katalytischen Aktivität eines Nickelkatalysators durch Evakuieren bzw. durch Ausheizen im Vakuum zu deuten, müssen Angaben zur Adsorption von Wasserstoff an Nickel gemacht werden. Eine zusammenfassende Übersicht findet man bei N. N. Kavtaradze (Lit. 37).
Bei Druckunterschieden ist ein Teil der Chemisorption reversibel. Schon bei -183°C besteht die summarische Adsorption von Wasserstoff an Nickel aus zwei Teilen, einem reversiblen und einem irreversiblen. Durch Auspumpen des Reaktors und Steigerung der Temperatur bis auf 200°C findet man, daß auch der bei -183°C irreversible Wasserstoff desorbiert. Bei Temperaturen >150°C ist nach N. N. Kavtaradze die Nickeloberfläche wasserstofffrei.
Bei jeder Temperatur behält die Adsorption von Wasserstoff an Nickel dieselben qualitativen Eigenschaften wie bei -183°C.

Ein Unterschied besteht nur darin, daß mit steigender Temperatur der reversible Anteil der Adsorption steigt (Lit. 38, 39).
Die hohe Adsorptionswärme von Wasserstoff an Nickel (30 - 18 kcal, je nach dem Grad der Oberflächenbedeckung) läßt die Bildung einer chemischen Bindung vermuten. (Lit. 5). Die entstehende Verbindung kann als "Oberflächenhydrid" bezeichnet werden.
In diese Vorstellung lassen sich die Messungen einordnen. Durch stundenlanges Erhitzen im Vakuum bei 250°C verliert der Katalysator gänzlich seine Aktivität, weil bei dieser Temperatur der gesamte Wasserstoff vom Nickel desorbiert. Erniedrigt man die Temperatur, so wird in immer größerem Maße Wasserstoff irreversibel adsorbiert. Abpumpen übt so einen immer geringeren vergiftenden Einfluß aus, um schließlich bei -78,5°C gänzlich wirkungslos zu sein. (Vgl. Abb. 19).
Daß bei Hydrierungsmessungen oberhalb 100°C nach Abpumpen bei Raumtemperatur kein vergiftender Einfluß gefunden wurde, erklärt sich mit der oberhalb 100°C erfolgenden Neubildung aktiver $\overset{H}{\underset{Ni}{|}}$-Zentren. (Lit. 32). Der Katalysator regeneriert sich aus der Reaktion heraus.
Die Aktivitätsminderung, die sich zeigte, wenn der Nickelkatalysator nach der Reaktion in Argon abkühlte, läßt sich vielleicht auch auf eine Zerstörung der für die Hydrierung wichtigen $\overset{H}{\underset{Ni}{|}}$ -Zentren zurückführen. (Lit. 32)

Durch Evakuieren und Ausheizen im Vakuum ließ sich die katalytische Aktivität von Palladium nicht ändern. E. Cremer (Lit.40) zeigte durch Widerstandsmessungen, daß Palladium durch Auspumpen bei Raumtemperatur nur geringe Mengen Wasserstoff verliert.

Nach Lit. 34 muß auf 600°C bei 10^{-6} Torr geheizt werden, um Wasserstoff aus Palladium vollständig zu entfernen. Diese Temperaturbedingung konnte mit der beschriebenen Apparatur nicht erfüllt werden.

Da nach einer Arbeit von P. Gundry und F. Tompkins (Lit. 41) 90 % des an Nickel adsorbierten Wasserstoffs durch Quecksilberdampf desorbiert werden, könnte man die vergiftende Wirkung von Quecksilber auf Nickel als Hydrierungskatalysator neben einer etwaigen Amalgamierung auf eine Zerstörung der $\overset{H}{\underset{Ni}{|}}$-Zentren zurückführen.

6 Zusammenfassung

Durch α-Beschuß kann die katalytische Aktivität eines Nickelkatalysators empfindlich herabgesetzt werden. Als Testreaktion wurde die Äthylenhydrierung zwischen 0° — $40^{\circ}C$ gemessen. Ebenso wird die katalytische Aktivität eines Nickelkatalysators durch eine der α-Dosis vergleichbare absorbierte Röntgenstrahldosis herabgesetzt.

Der Aktivitätsverlust wird auf Ionisation der für die Hydrierung wichtigen $\overset{H}{\underset{Ni}{|}}$ -Zentren zurückgeführt, die sich bei Behandlung mit Wasserstoff zwischen 100 und $200^{\circ}C$ wieder neu bilden.

Heizt man einen aktiven Nickelkatalysator im Vakuum aus, so verliert er seine katalytische Aktivität; läßt man einen aktiven Nickelkatalysator im Vakuum bei Raumtemperatur stehen, so verrringert sich seine Aktivität für Hydrierungsmessungen im Temperaturintervall $0/50^{\circ}C$.

Durch kurzzeitiges Beladen mit Wasserstoff bei $150^{\circ}C$ läßt sich der Katalysator in allen Fällen vollständig regenerieren.
Der Aktivitätsverlust wird auf Desorption des zwischen 100° und $200^{\circ}C$ vom Katalysator adsorbierten Wasserstoffs zurückgeführt, der die katalytische Aktivität eines Nickelkatalysators bestimmt.

Literaturverzeichnis:

(1) G.-M. Schwab	Handbuch der Katalyse Bd. V, Springer-Verlag Wien (1957), S. 246
(2) G.-M. Schwab, R.Sizmann, N. Todo	Z. Naturforschung, 16 a (1961), S. 985
(3) E. B. Maxted	Adv. in Catalysis III (1951), S. 127
(4) A. Eucken	Z. Elektrochemie 53 (1950), S. 285
(5) O. Beeck	Adv. in Catalysis II (1950), S. 151
(6) D. D. Eley	Disc. Farad. Soc. 8 (1950), S. 99
(7) G.-M.Schwab, H.Götzeler	Z. phys. Chemie NF 4 (1955), S. 149
(8) F. Lihl, H. Wagner, P. Zemsch	Z. Elektrochemie 56 (1952), S. 612
(9) H. Mohler	Chemische Reaktionen ion. Strahlen, Sauerländer & Co. Aarau (1958)
(10)	Landolt-Börnstein V, Springer-Verlag Berlin (1952), S. 315
(11)	Rev.Sci. Instr. 25 (1954), 349 oder ANL-Report 4875 ORNL-Report 2170
(12) F. Weigel	Angew. Chemie 71 (1959), S. 289
(13) A. Flammersfeld	Z. Naturwiss. 33 (1946), S. 280
(14) F. Kohlrausch	Prakt. Physik B.G. Teubner Stuttgart (1956)
(15) Atom.Energy Comm.USA	Reactor Handbook I, Physics, S.718 (1955)
(16) G.-M. Schwab	Z. phys. Chemie A 171 (1934), S. 421
(17) H. zur Strassen	Z. phys. Chemie A 169 (1934), S. 81
(18) G.-M. Schwab, H.Zorn	Z. phys. Chemie B 32 (1936), S. 169
(19) O. Toyama	Rev. Phys. Chem. (Japan) 11 (1937),S.153

(20)	G.-M. Schwab, H. Noller W. Schmatz	Z.phys. Chemie NF 29 (1961), S. 356
(21)	G.-M. Schwab, G. Mutzbauer	Z. phys. Chemie NF im Druck
(22)	E.K.Rideal,G.H.Twigg	Proc.Roy.Soc. London A 171 (1939),S.55
(23)	G.-M.Schwab, G.Drikos	Z.phys. Chemie A 186 (1940), S. 348
(24)	G.-M.Schwab, G.Drikos	Z. Elektrochemie 50 (1944), S. 97
(25)	A. W. Gauger	J.Am.Chem.Soc. 47 (1925), S. 2278
(26)	K.Ablesowa,S.Roginski	Z. phys. Chemie A 174 (1935), S. 449
(27)	A. Eucken	Z. Naturwiss. 36 (1949), S. 48, 74
(28)	J. Mignolet	Disc.Farad.Soc. 8 (1950), S. 105, 326
(29)	R.J.Kokes,P.H.Emmett	J. Am. Chem. Soc. 82 (1960), S. 4497
(30)	M. Pilkuhn, A. Winsel	Z. Elektrochemie 63 (1959), S. 1056
(31)	K. Taya, H. Masaki, T. Yamanaka	Sci. Papers I.P.C.R. Tokyo 55,2 (1961), S. 100
(32)	W.K.Hall,P.H.Emmett	J.Phys. Chem. 63 (1959), S. 1102
(33)	R. Sizmann	Nukleonik I (1959), S. 357
(34)	D.P. Smith	Hydrogen in Metals. The Chikago University-Press (1958)
(35)	J. Reisberg	Diss. Univ. München 1961
(36)	A. Watson	Diss. Univ. München 1962
(37)	N.N. Kavtaradze	Z.phys. Chemie NF 28,5/6(1961), S. 376
(38)	M.D. Baker, G.I.Jenkins E. K. Rideal	Trans. Farad. Soc. 51 (1955), S. 1592
(39)	A.F.Benton,T.A.White	J.Am.Chem.Soc. 52 (1930), S. 2325
(40)	E. Cremer	Z. Elektrochemie 47 (1941), S. 737
(41)	P.Gundry,F.Tompkins	Trans. Farad.Soc. 52 (1956), S. 1609

Lebenslauf

Am 9. Februar 1936 wurde ich, Josef August Ritz, in Magdeburg als Sohn des Dr.-Ing. Josef Ritz und dessen Ehefrau Margarete, geb. Heukelbach, geboren. Von Herbst 1942 bis Mai 1949 besuchte ich in Magdeburg die Volksschule. September 1949 wurde ich Schüler des Staatlichen Apostelgymnasiums in Köln, an dem ich Ostern 1956 die Reifeprüfung ablegte.

Seit SS 1956 studiere ich an der Universität München Chemie. Im November 1958 bestand ich die Diplomvorprüfung, Juli 1960 die Diplomhauptprüfung für Chemiker. Seit Oktober 1960 arbeite ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München an meiner Diplom- und Doktorarbeit.